MODIFIZIERTES CNDO-CI-VERFAHREN ZUR INTERPRETATION DER IONISIERUNGS- UND ANREGUNGSENERGIEN VON π-SYSTEMEN

Detlev Proch

1972

Modifiziertes CNDO-CI-Verfahren zur Interpretation der Ionisierungs- und Anregungsenergien von π-Systemen

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Fakultät für Chemie-Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt
von
Detlev Proch
aus
Gotenhafen

München
1972

Die Dissertation wurde der Fakultät zur Beurteilung vorgelegt am 30. Mai 1972

1. Berichterstatter: Prof. Dr. Franz Wille

2. Berichterstatter: Prof. Dr. Jürgen Voitländer

Tag der mündlichen Prüfung: 20. Juli 1972

DISSERTATIONS – und FOTODRUCK FRANK oHG
8000 München 2 · Gabelsbergerstr. 15 · Tel.: 2 80 90 90

Die vorliegende Arbeit entstand auf Vorschlag und unter Anleitung von

Dr. Jürgen Kroner

in der Zeit von Januar 1969 bis März 1972 am Institut für Anorganische Chemie der Universität München.

Zahlreiche Diskussionen mit Herrn Dr. Kroner haben es mir sehr erleichtert, mich in einem neuen Arbeitsgebiet zurechtzufinden. Dafür bedanke ich mich sehr herzlich.

Dankbar bin ich Herrn Prof. Dr. Franz Wille und Herrn Prof. Dr. Jürgen Voitländer für das fördernde Interesse, das sie dieser Arbeit entgegenbrachten.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Bayerischen Staatsministerium für Unterricht und Kultus habe ich für persönliche finanzielle Unterstützung zu danken, der Deutschen Forschungsgemeinschaft darüberhinaus für Sachmittel.

Schließlich hätte diese Arbeit nicht entstehen können, wenn nicht das Rechenzentrum des Max-Planck-Instituts für Plasmaphysik und das Leibniz-Rechenzentrum der Bayerischen Akademie der Wissenschaften in so großzügiger Weise Rechenzeit zur Verfügung gestellt hätten.

I n h a l t

1.	Problemstellung und Inhalt der vorliegenden Arbeit	1
2.	Quantenchemische Näherungsmethoden	6
2.1	Übersicht	6
2.2	Die CNDO-Näherung	14
2.3	Entwicklung der Ein- und Zweizentrenintegrale	19
2.3.1	Basissatz und Koordinatensysteme	19
2.3.2	Analytische Zweizentren-Coulombintegrale über s-Funktionen	21
2.3.3	Analytische Einzentren-Coulombintegrale über s-Funktionen	26
2.3.4	Empirische Ein- und Zweizentrenintegrale	26
2.3.5	Transformationsverhalten der Überlappungsintegrale für s-, p-, d- und f-Orbitale	28
2.3.6	Die Hilfsfunktionen $B_k(b)$	39
2.4	Literatur	42
3.	Rechnungen	46
3.1	Ionisierungs- und Anregungsenergien Methyl- und Fluor-substituierter Borazine	47
	CNDO-CI-Rechenverfahren	49
	PE-Spektren	50
	Methyl- und Fluor-Substituenteneffekte	52
	UV-Spektren	55
	Experimenteller Teil	58
	Verzeichnis der Tabellen	59
	Verzeichnis der Abbildungen	63
	Literatur	71
3.2	Ionisierungs- und Anregungsenergien thiomethylsubstituierter π-Elektronensysteme	75

	Geometrie und Parametrisierung	78
	Orbital- und Ionisierungsenergien	81
	Dipolmomente	91
	UV-Spektren	92
	Zusammenfassung	102
	Literatur	104
3.3	Zur Geometrie des 6a-Thiathiophthens	112
	Literatur	116
3.4	Quantenchemische Modellrechnungen an 1,2-Diketonen	117
	Einleitung	118
	Rechenverfahren und Parametrisierung	119
	Eigenschaften des Grundzustands	
	Rotationsbarrieren	123
	Photoelektronenspektren	138
	Zusammenfassung	147
	Literatur	150
4.	Zusammenfassung	154

1. Problemstellung und Inhalt der vorliegenden Arbeit

Die unterschiedlichen Eigenschaften analoger Verbindungen von Elementen der zweiten und dritten Periode werden gewöhnlich der Beteiligung von d-Orbitalen an der Bindung zugeschrieben. Von der experimentellen Seite her ist häufig versucht worden, aus der Interpretation von UV- und PE-Spektren, Charge-Transfer-Anregungsenergien, Halbstufenreduktionspotentialen und Dipolmomenten eine Aussage über den Einfluß von d-Orbitalen zu gewinnen [1-4]. Neuere Arbeiten gelangen, nach einer kritischen Überprüfung der Ergebnisse [5-8], zu der Ansicht, daß eine pauschale Beantwortung dieser Frage nicht möglich ist: Sowohl die Art eines Atoms als auch dessen Valenzzustand entscheiden darüber, ob zur Herstellung einer Bindung d-Orbitale herangezogen werden oder nicht. Die Aussagen der theoretischen Beiträge sind so widersprüchlich, daß sie bislang nicht zu einer eindeutigen Klärung beitragen konnten [9].

Die vorliegende Abhandlung versucht, einen Beitrag zur Lösung der skizzierten Problematik zu leisten, indem sie aus PE- und UV-Messungen gewonnene Daten eigenen Rechenergebnissen gegenüberstellt. Das CNDO/2-Verfahren (Complete Neglect of Differential Overlap), das wir für diese Rechnungen benutzten, wurde bisher hauptsächlich angewendet auf Verbindungen von Elementen der zweiten Periode und hat hier zu sehr befriedigenden Deutungen experimenteller Meßergebnisse wie Ionisierungs- und Anregungsenergien, Ladungsdichten, Dipolmomente, Bindungswinkel und -längen und Hyperfeinstruktur-Kopplungskonstanten geführt [10].

Für die Rechnungen wurde das CNDO/2-Programm von Pople benutzt, mit dem jedoch Elemente der dritten und vierten Periode sowie Konfigurationswechselwirkungen nicht erfaßt werden konnten. Es mußte daher in erheblichen Teilen neu geschrieben und erweitert werden. Diese Arbeit gliedert sich deshalb in zwei Teile:

A Mathematische Voraussetzungen eines CNDO/2-Programms für Atome der dritten Periode.
Zur Berechnung der Überlappungen zwischen s-, p-, d- und f-Orbitalen mußte ein Formalismus entwickelt werden, der das Transformationsverhalten zwischen diesen Orbitalen beschreibt. f-Orbitale wurden einbezogen, um die Behandlung von Übergangselementen zu ermöglichen.

Des weiteren war die analytische Beziehung für die Ein- und Zweizentren-Elektronenabstoßungsintegrale γ_{AA} und γ_{AB} herzuleiten. Es wurde eine für die Computer-Anwendung sehr günstige Form gefunden, in der die Berechnung der gesuchten Integrale auf eine Reihenentwicklung über zwei tabellierte Hilfsfunktionen zurückgeführt wird.

In beiden Fällen ist die Lösung so allgemein formuliert, daß sie für beliebige Hauptquantenzahlen n gilt.

Durch die Möglichkeit, Atome der dritten Periode wahlweise nur mit ihren s- und p-Orbitalen zu berücksichtigen, können d-Orbitaleffekte im Detail untersucht werden. Der Einfluß der d-Orbitale kann außerdem verstärkt oder abgeschwächt werden durch die Wahl größerer oder kleinerer Slater-d-Exponenten.

Die Aufspaltung der Gesamtenergie in eine Summe aus Ein- und Zweizentrenbeiträgen ermöglicht eine detaillierte Untersuchung von Molekülgeometrien.

Eine zusätzlich durchgeführte Konfigurationswechselwirkungsrechnung, die im ursprünglichen Programm ebenfalls nicht vorgesehen war, erlaubt es, Singulett- und Triplett-Anregungsenergien mit den Bandenpolarisationsrichtungen und -oszillatorstärken zu berechnen.

Die Notwendigkeit zu weiteren, einschneidenden Änderungen des Programms ergab sich aus dem Versuch, die PE- und UV-Messungen zahlreicher π- und σ-Systeme mit den Ergebnissen der Rechnungen in Einklang zu bringen. Vorschläge zu entsprechenden Programmänderungen wurden zum Teil von Del Bene und Jaffé übernommen. Als empirische γ-Beziehung wurde jedoch nicht die von Pariser und Parr, sondern ein von Ohno angegebener Ausdruck benutzt.

Das solcherart modifizierte und in seiner Leistungs- und Aussagefähigkeit stark erweiterte CNDO/2-Programm führte als einziges Modellverfahren zu einer gleichzeitigen befriedigenden Wiedergabe von photoelektronenspektroskopischen Ionisierungsenergien und UV-Spektren.

B Anwendung quantenchemischer Näherungsrechnungen zur Interpretation molekülspektroskopischer Daten und zur Festlegung von Molekülgeometrien.

Zunächst waren umfangreiche Rechnungen notwendig, um die bisher noch nicht bestimmten Parameter für Elemente der drit-

ten Periode festzulegen. Gleichzeitig wurden für Bor und Fluor neue Parameter gefunden.

Unter Verwendung dieser neuen Parameterwerte wurden die PE- und Vakuum-UV-Spektren von zahlreichen Borazinen $(XBNY)_3$ (mit X = H, CH_3, F, Cl und Y = H, CH_3) erstmalig in Übereinstimmung mit experimentellen Daten und qualitativen Überlegungen gedeutet.

In einem zweiten Teilkapitel werden die Schwefelparameter β_S° und γ_{SS} festgelegt. Das im ersten Teil der Arbeit entwickelte Rechenverfahren, das es erlaubt, d-Orbitale wahlweise zu vernachlässigen, soll hier dazu benutzt werden, die Donatoreigenschaft besetzter p- und die Akzeptorwirkung leerer d-Orbitale des Schwefels getrennt zu betrachten. Es wird versucht, die PE- und UV-Spektren thiomethylsubstituierter π-Systeme wie Äthylen, Butadien, Benzol, Naphthalin und Styrol sowohl mit als auch ohne Einschluß von Schwefel-3d-Orbitalen zu deuten. Die in Übereinstimmung mit experimentellen Befunden wiedergegebenen Ionisierungsenergien werden durch die Vernachlässigung von d-Orbitalen nur wenig beeinflußt.

Die Wirkung von d-Orbitalen wird weiterhin demonstriert am Beispiel des Thiathiophthens. Durch einen Vergleich von PE- und UV-Spektrum mit den Rechnungen lassen sich außerdem Rückschlüsse auf die Geometrie des Moleküls ziehen.

Abschließend werden die meistverwendeten semiempirischen quantenchemischen Näherungsverfahren CNDO (Complete Neglect of Differential Overlap), INDO (Intermediate Neglect of

Differential Overlap), MINDO (Modified INDO) und EHT (Extended Hückel Theory) vergleichend auf einfache Substanzen wie Glyoxal und Diacetyl angewendet. Es wird überprüft, inwieweit diese Verfahren die energetisch günstigste Konformation und die Eigenschaften des Grund- und angeregten Zustands in Übereinstimmung mit experimentellen Werten wiedergeben. Für das CNDO-Verfahren wird außerdem der Einfluß der Parameter und der Ein- und Zweizentren-Elektronenabstoßungsintegrale γ_{AA} und γ_{AB} auf die Ergebnisse untersucht. Als heteroatomfreie Vergleichssubstanzen dienen die isokonjugierten Kohlenstoffverbindungen Butadien und 2,3-Dimethylbutadien. Die PE-Spektren von Diacetyl und 2,3-Dimethylbutadien wurden für diesen Vergleich neu aufgenommen. Die hier erhaltenen Ergebnisse stellen eine Vorstudie dar zu Untersuchungen der komplizierten Verdrillungseffekte von Polyketonen.

2. Quantenchemische Näherungsmethoden

2.1 Übersicht

In diesem und dem folgenden Kapitel wird ein Überblick über Näherungsverfahren zur Lösung der Schrödingergleichung gegeben. Das CNDO/2-Verfahren wird erläutert, soweit es zum Verständnis der restlichen Arbeit erforderlich ist.

Ein quantenmechanisches Problem wird durch eine Differentialgleichung beschrieben, die die Bewegung sämtlicher Teilchen des betrachteten Systems erfaßt. Diese Gleichung exakt, d.h. ohne vereinfachende Näherungsannahmen, zu lösen ist wegen des mathematischen Aufwands bisher nur für einfachste Systeme - etwa H_2 [11] - möglich. An eine näherungsfreie Behandlung von Molekülen, die vom chemischen Standpunkt von Interesse sind, ist einstweilen nicht zu denken. Die Notwendigkeit, die mathematischen Schwierigkeiten zu vermindern, hat zu zwei grundsätzlich verschiedenen Ansätzen geführt, die als Störungs- und Variationsrechnung bekannt sind.

Zur Lösung eines stationären Problems müssen die Eigenenergien und -funktionen, E_n und Ψ_n, des betreffenden Hamiltonoperators H gefunden werden. Die stationäre Störungsrechnung [12,13] geht aus von der Annahme, die Lösung zu einem ähnlichen Problem, beschrieben durch einen Operator H_o, sei exakt bekannt. Weiter wird angenommen, daß die Differenz $H-H_o = \Delta H$ als kleine Störung betrachtet werden kann. Unter diesen Voraussetzungen ermöglicht die Störungsrechnung, die Eigenwerte und -funktionen zum Operator $H = H_o+\Delta H$ zu berechnen. Die Anwendung dieser Methode scheitert

indessen häufig an der Unmöglichkeit, einen geeigneten Operator H_o zu finden.

Einen Ausweg bietet die Anwendung des Variationsprinzips, das in der Quantenmechanik erstmals von Kellner [14] und Hylleraas [15] bei der Behandlung des Heliumatoms angewandt wurde.

Die sehr eingehende Behandlung, die dieses Verfahren in der Literatur erfahren hat, (z.B. [12,13]) macht es überflüssig, im folgenden allzusehr ins Detail zu gehen.

Nach klassischer Vorstellung besteht ein stabiles Molekül aus Elektronen, die in schneller Bewegung um eine Anzahl von Kernen begriffen sind, während diese Kerne ihrerseits Oszillationen um eine Gleichgewichtslage ausführen. Der Hamiltonoperator, der die kinetische und potentielle Energie von Elektronen und Kernen beschreibt, lautet:

$$H = H_{orb} + H_{nucl}$$

mit:
$$H_{orb} = -\frac{\hbar^2}{2m}\sum_{i=1}^{2n}\nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{2n}\sum_{\alpha=1}^{N}\frac{Z_\alpha e^2}{r_{i\alpha}} + \sum_{i<j}^{2n}\sum^{2n}\frac{e^2}{r_{ij}}$$

H_{nucl} ist zu vernachlässigen, wenn man die Annahme macht, daß die Kerne wegen ihrer großen Masse praktisch stationär sind [13].

Wir gelangen also zu einer aus Ein- und Zweielektronentermen bestehenden Schrödingergleichung (in atomaren Einheiten):

$$H_{orb}\psi \equiv H\psi \equiv \left[-\frac{1}{2}\sum_i\nabla_i^2 - \sum_i\sum_\alpha\frac{Z_\alpha}{r_{i\alpha}} + \sum_{i<j}\sum\frac{1}{r_{ij}}\right]\psi = E\psi \quad (1)$$

in der bereits drei Näherungen enthalten sind:

a) Die Annahme raumfester Kerne (adiabatische oder Born-Oppenheimer-Näherung)

b) Die Annahme punktförmiger Kernladungen

c) Die Vernachlässigung relativistischer Effekte

Für die Lösung dieser Operatorgleichung verwenden wir den Ansatz:

$$\psi_i = \sum_\mu c_{\mu i} \phi_\mu \qquad (2)$$

der die gesuchte Wellenfunktion als Linearkombination von Atomfunktionen darstellt (LCAO = Linear Combination of Atomic Orbitals). In Rechenverfahren, die σ- und π-Elektronen berücksichtigen, verwendet man als ϕ-Funktionen die Orbitalfunktionen der jeweiligen Atome. Nimmt man dabei an, daß der Kern zusammen mit den abgeschlossenen inneren Schalen eine unpolarisierbare Einheit bildet mit einer um die Zahl der inneren Elektronen verringerten Kernladung, so trägt beispielsweise jedes Atom der zweiten Periode 4, jedes Atom der dritten Periode 9 Summationsterme zur Linearkombination (2) bei.

Die Gesamtwellenfunktion (Molecular Orbital, im folgenden MO genannt) gehorcht dem Pauli-Prinzip und läßt sich bei Besetzung jedes Orbitals mit je zwei Elektronen (closed-shell-Fall) als Slater-Determinante [16] schreiben:

$$\Psi(1,2,\cdots,2n) = N \left\| \phi_1(1)\alpha(1), \phi_1(2)\beta(2), \cdots, \phi_n(2n)\beta(2n) \right\| \qquad (3)$$

Ψ soll als orthonormiert angenommen werden, so daß mit (2) gilt:

$$\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \sum_{\mu,\nu} c^*_{\mu i} c_{\nu j} \langle \phi_\mu | \phi_\nu \rangle = \sum_{\mu\nu} c^*_{\mu i} c_{\nu j} S_{\mu\nu} = \delta_{ij} \begin{cases} =1 & i=j \\ =0 & i \neq j \end{cases} \qquad (4)$$

$S_{\mu\nu}$ beschreibt dabei die Überlappung zwischen den Atomorbitalen ϕ_μ und ϕ_ν.

Für die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Elektrons in einem

bestimmten MO Ψ_i ergibt sich also:

$$\langle \Psi_i | \Psi_i \rangle = \sum_{\mu,\nu} c^*_{\mu i} c_{\nu i} S_{\mu\nu} \qquad (5)$$

Daraus folgt für die Ladungsverteilung innerhalb eines Moleküls, in dem die n Atomorbitale mit je zwei Elektronen besetzt sind:

$$\sum_{i=1}^{occ} \langle \Psi_i | \Psi_i \rangle = 2 \sum_{\mu,\nu} \sum_{i=1}^{occ} c^*_{\mu i} c_{\nu i} S_{\mu\nu} = \sum_{\mu,\nu} P_{\mu\nu} S_{\mu\nu} = 2n \qquad (6)$$

Die Energie erhält man nach:

$$E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle \qquad (7)$$

Berücksichtigen wir die Orthonormalität der Funktionen Ψ, so führt (7) in Verbindung mit (1) und (3) schließlich zu:

$$E = 2\sum_{s=1}^{n} \sum_{\mu,\nu} c^*_{\mu s} c_{\nu s} H_{\mu\nu} + \sum_{s\neq t}^{n} \sum_{\mu\nu\varsigma\sigma} c^*_{\mu s} c^*_{\nu t} c_{\varsigma s} c_{\sigma t} (2J_{\mu\nu\varsigma\sigma} - K_{\mu\varsigma\nu\sigma})$$

$$+ \sum_{s=1}^{n} \sum_{\mu\nu\varsigma\sigma} c^*_{\mu s} c^*_{\nu t} c_{\varsigma s} c_{\sigma t} J_{\mu\nu\varsigma\sigma}$$

$$= 2\sum_{s=1}^{n} \sum_{\mu,\nu} c^*_{\mu s} c_{\nu s} H_{\mu\nu} + \sum_{alles,t}^{n} \sum_{\mu\nu\varsigma\sigma} c^*_{\mu s} c^*_{\nu t} c_{\varsigma s} c_{\sigma t} (2J_{\mu\nu\varsigma\sigma} - K_{\mu\varsigma\nu\sigma}) \qquad (8)$$

Dabei sind $H_{\mu\nu}$, $J_{\mu\nu\varsigma\sigma}$ und $K_{\mu\varsigma\nu\sigma}$ folgendermaßen definiert:

$$H_{\mu\nu} = \langle \phi_\mu(1) | H | \phi_\mu(1) \rangle$$

$$J_{\mu\nu\varsigma\sigma} = \langle \phi_\mu(1) \phi_\nu(1) | r_{12}^{-1} | \phi_\varsigma(2) \phi_\sigma(2) \rangle = (\mu\nu|\varsigma\sigma)$$

$$K_{\mu\varsigma\nu\sigma} = \langle \phi_\mu(1) \phi_\varsigma(1) | r_{12}^{-1} | \phi_\nu(2) \phi_\sigma(2) \rangle = (\mu\varsigma|\nu\sigma)$$

Die beiden Terme $H_{\mu\nu}$ und $J_{\mu\nu\varsigma\sigma}$ sind im Rahmen der klassischen Physik verständlich. Sie entsprechen der Energie der Elektronen im Kernpotential und der Coulombenergie. Das Matrixelement $K_{\mu\varsigma\nu\sigma}$, das die Wechselwirkung zwischen Elektronen mit parallelem Spin beschreibt, hat dagegen kein klassisches Analogon.

Das Variationsprinzip besagt, daß die bestmögliche Wellenfunktion die Gleichung (8) stationär macht. Jede andere Wellenfunktion liefert eine Energie $E = E_o + \delta E$. Die Aufgabe lautet also, die Entwicklungskoeffizienten der Linearkombination (2) so festzulegen, daß $\delta E=0$ wird.

In [17] wird ausführlich gezeigt, daß die Variation von (8) schließlich zu der Gleichung (9) führt:

$$Fc = Sc\varepsilon \tag{9}$$

deren einzelne in Matrixform geschriebene Glieder folgende Bedeutung haben:

$F = \|H + \sum_s (2J_s - K_s)\|$ faßt als Fockoperator die kinetische Energie und die interelektronischen Wechselwirkungen zusammen.

$S = \|S_{pq}\|$ ist die bereits in (4) definierte Überlappungsmatrix.

c faßt die Koeffizienten der Reihenentwicklung (2) zusammen. Diese Matrix stellt die Eigenvektoren der Gleichung (9) dar.

ε ist die Matrix der zugehörigen Eigenwerte.

Gleichung (9) bedeutet, daß die Koeffizientenvektoren, die zur stationären Lösung Ψ gehören sämtlich Eigenfunktionen des hermiteschen Operators F sind, der seinerseits durch diese Vek-

toren definiert wird. Die Lösungen C werden durch ein iteratives Verfahren aufgesucht: Ausgehend von einem beliebigen Satz von Vektoren wird der Operator F aufgestellt, die Lösung der Gleichung (9) führt zu einem neuen Satz von Vektoren C', mit dem ein neuer Operator F' gebildet wird, der über (9) einen weiteren Satz von Vektoren C'' liefert. Das Verfahren wird solange wiederholt, bis Selbstkonsistenz erreicht ist, d.h. bis sich die Koeffizientenvektoren zweier aufeinanderfolgender Iterationsschritte nicht mehr unterscheiden. Diese Methode ist in der Literatur unter dem Namen SCF-Verfahren (Self Consistent Field) bekannt.

Natürlich kann eine einzelne Slaterdeterminante der Form (3) keine exakte Lösung der Schrödingergleichung darstellen, da sie die Wechselwirkungen der Elektronen untereinander nicht berücksichtigt [18]. Diese Wechselwirkungen werden jedoch erfaßt, wenn man in einer CI-Rechnung (Configuration Interaction) andere Wellenfunktionen der ersten beimischt. Die Orthogonalität der Wellenfunktionen schränkt die Zahl der von Null verschiedenen Hamilton-Matrixelemente ein gemäß:

$$\langle (2s+1), l, m_s, m_l | H | (2s'+1), l', m_s', m_l' \rangle = E \cdot \delta_{ss'} \cdot \delta_{ll'} \cdot \delta_{mm_i'} \cdot \delta_{mm_i'}$$

wobei $(2s+1)$ die Multiplizität, l die Bahndrehimpulsquantenzahl und m_s bzw. m_l magnetische Quantenzahlen sind.

Die Schwierigkeit der Anwendung von (9) besteht darin, daß die in F enthaltenen Coulomb- und Austauschpotentiale beide auf der Basis der Atomfunktionen ϕ definiert sind. Transformiert man auf die Molekülfunktionen ψ, so treten quadratische Terme in $c_{\mu i}$ auf, d.h. Gleichung (9) ist vom dritten Grade in den un-

bekannten $c_{\mu i}$. Eine wesentliche Vereinfachung wird erreicht, wenn es gelingt, durch zusätzliche Annahmen die Zahl der Zweizentrenintegrale, die die Matrixelemente definieren, zu reduzieren. Dies ist der Ausgangspunkt sämtlicher Näherungsverfahren.

Generell wird man versuchen, mit einem möglichst kleinen Satz von Basisfunktionen auszukommen, da dies den Rechenaufwand für die Entwicklung der Integrale reduziert.

Für die Atomorbitale stehen entweder numerisch errechnete oder analytische Funktionen zur Auswahl. Unter den letzteren sind insbesondere die Slaterfunktionen geeignet, weil sie es ermöglichen, sämtliche Zweizentrenintegrale, die von fünf Parametern abhängen, mit Hilfe zweier tabellierter Funktionen darzustellen, die ihrerseits im ungünstigsten Fall noch von zwei Parametern abhängen.

Die zur Lösung von Gleichung (9) entwickelten Näherungsverfahren lassen sich grob klassifizieren in solche, die nur π-Elektronen berücksichtigen (z.B. Hückel-MO (HMO) [19,20], Pariser-Parr-Pople (PPP) [21]) und solche, die sowohl σ- als auch π-Elektronen einbeziehen (z.B. Extended Hückel Theory (EHT) [22], Complete Neglect of Differential Overlap (CNDO) [23-28], Intermediate Neglect of Differential Overlap (INDO) [29], Modified INDO (MINDO) [30]). Zu den σ-Verfahren zählt auch die ab-initio-Methode, die als einzige keine Näherungsannahmen macht. Der Rechenaufwand ist daher sehr groß und erlaubt eine Anwendung auf für die Chemie interessante große Moleküle nur in begrenztem Maße.

Jedes der erwähnten Verfahren wurde konzipiert im Hinblick auf die möglichst optimale Wiedergabe einer oder mehrerer Molekül-

eigenschaften. Die Stärken und Schwächen der einzelnen Näherungsmethoden liegen daher mitunter auf recht unterschiedlichen Gebieten, wie die nachstehende Übersicht zeigt [10]:

Verfahren	Gut wiedergegeben:	Schlecht wiedergegeben:
CNDO/2 [23-28]	Bindungswinkel und -längen, Dipolmomente	Bildungswärmen, Ionisierungsenergien, UV-Spektren
CNDO/2 (Jaffé [31])	UV-Spektren konjugierter Systeme, Ionisierungsenergien	Bildungswärmen, Molekülgeometrien
INDO [29]	Spindichten, Hyperfeinstrukturkopplungskonstanten, Molekülgeometrien	Bildungswärmen, Ionisierungsenergien, UV-Spektren
MINDO/2 [30]	Bildungswärmen, Molekülgeometrien, Ionisierungsenergien	UV-Spektren

Im Rahmen der eigenen Untersuchungen, in denen die Elektronenstruktur und Geometrie von substituierten Borazinen, Fluoraromaten, thiomethylsubstituierten π-Systemen und Diketonen diskutiert werden (Kap. 3.), legten wir besonderen Wert auf eine gute Wiedergabe von PE- und UV-spektroskopischen Werten. Wir verwendeten daher vorwiegend das CNDO/2-Verfahren, sowohl in der ursprünglichen Form von Pople [23-28] als auch in der von Jaffé beschriebenen Variante [31]. Auf dieses Modell wird daher im folgenden Kapitel ausführlicher eingegangen.

2.2 Die CNDO/2-Näherung

Die Zahl der möglichen Vereinfachungen, die zur Lösung von (9) angenommen werden können, wird eingeschränkt durch die Forderung, daß die Ergebnisse unabhängig sein müssen von der Wahl des Koordinatensystems. Während diese Invarianzbedingung aus physikalischen Erwägungen grundsätzlich erfüllt sein muß, ist die Invarianz gegenüber einer Hybridisierung der Basisorbitale nicht zwingend. Sie ist aber wünschenswert, da sich das Konzept der Hybridisierung im Rahmen der theoretischen Chemie als sehr nützlich erwiesen hat.

Eine erste Vereinfachung besteht darin, den Basissatz der Atomfunktionen zu trennen in σ- und π-Orbitale, d.h. in Orbitale für die, auf die Molekülebene bezogen, gilt:

$$\phi(r) = \phi(-r) \qquad (\sigma\text{-Orbitale}) \quad \text{oder:}$$
$$\phi(r) = -\phi(-r) \qquad (\pi\text{-Orbitale})$$

Diese σ-π-Separation, deren Berechtigung eingehend untersucht wird in [32], gilt streng natürlich nur für planare Moleküle. Sie verstößt aber nicht gegen eine der Invarianzforderungen und wird daher auch für nichtplanare Moleküle beibehalten. Diese Näherung bringt insofern eine Vereinfachung als sie es erlaubt, die Fockmatrix F in zwei Untermatrizen aufzuspalten:

$$F = \begin{Vmatrix} F_{\sigma\sigma} & \\ & F_{\pi\pi} \end{Vmatrix}$$

so daß die Ordnung des Gleichungssystems (9) reduziert wird.

Die auf Seite 9 eingeführten Zweielektronen-Wechselwirkungs-

integrale der allgemeinen Form $(\alpha\gamma|\beta\delta)$ tragen zu der Summation (8) nur sehr wenig bei, insbesondere dann, wenn $\alpha\neq\gamma$ und $\beta\neq\delta$. Das legt als weitere Vereinfachung die Vernachlässigung gerade dieser Terme nahe:

$$(\alpha\gamma|\beta\delta) = (\alpha\alpha|\beta\beta)\delta_{\alpha\gamma}\delta_{\beta\delta} \qquad (10)$$

Für die in Gleichung (4) definierten Überlappungsintegrale folgt in dieser Näherung, die von Parr [33] unter der Bezeichnung Zero Differential Overlap- (ZDO-) Approximation eingeführt wurde:

$$S_{\mu\nu} = \langle\phi_\mu|\phi_\nu\rangle = \delta_{\mu\nu} \qquad (11)$$

Durch die ZDO-Näherung hat das Verfahren jedoch seine Invarianz gegenüber Drehungen des Koordinatensystems verloren [23]. Macht man aber für die Zweizentrenintegrale (10) die Annahme, daß diese nur mehr vom Typ des Atoms abhängen, an dem die Orbitale ϕ_α bzw. ϕ_β lokalisiert sind, und nicht mehr von den Orbitalen selbst, so wird die Rotationsinvarianz wiederhergestellt:

$$\langle\phi_\alpha(1)\phi_\alpha(1)|r_{12}^{-1}|\phi_\beta(2)\phi_\beta(2)\rangle = (\alpha\alpha|\beta\beta) = \gamma_{AB} \qquad (12)$$

Eine weitere Vereinfachung, die aus der ZDO-Annahme folgt, betrifft den Hamiltonoperator, der zunächst von der allgemeinen Form:

$$H = -\tfrac{1}{2}\nabla^2 - \sum_B V_B$$

ist. Haupt- und Nebendiagonalelemente haben im einzelnen folgendes Aussehen:[23]

$$H_{\mu\mu} = \langle\mu|-\tfrac{1}{2}\nabla^2 - \sum_B V_B|\mu\rangle =$$

$$= \langle\mu|-\tfrac{1}{2}\nabla^2 - V_A|\mu\rangle - \sum_{B\neq A}\langle\mu|V_B|\mu\rangle =$$

$$= U_{\mu\mu} - \sum_{B\neq A}\langle\mu|V_B|\mu\rangle \qquad (\phi_\mu\text{: Orbitale am Atom A}) \qquad (13)$$

$$H_{\mu\nu} = \langle\mu|-\tfrac{1}{2}\nabla^2 - \sum_B V_B|\nu\rangle =$$

$$= \langle \mu | -\tfrac{1}{2}\nabla^2 - V_A | \nu \rangle - \sum_{B \neq A} \langle \mu | V_B | \nu \rangle =$$

$$= U_{\mu\nu} - \sum_{B \neq A} \langle \mu | V_B | \nu \rangle \qquad (\phi_\mu, \phi_\nu: \text{Orbitale am Atom A}) \quad (14)$$

In (13) und (14) sind die H-Matrixelemente bereits in Ein- und Zweizentrenbeiträge aufgespalten. Die ZDO-Näherung, zusammen mit der Annahme orthogonaler Atomorbitale, bedeutet für die Nebendiagonalelemente, daß:

$H_{\mu\nu} = 0$ wenn $\phi_\mu \neq \phi_\nu$ Orbitale des gleichen Atoms sind. (15)

Sind ϕ_μ und ϕ_ν dagegen Orbitale verschiedener Atome A und B, so ergibt sich für die Nebendiagonalelemente [23]:

$$H_{\mu\nu} = \beta_{\mu\nu}$$

Die Resonanzintegrale $\beta_{\mu\nu}$ beschreiben die Bindung, die durch Überlappung von Orbitalen an verschiedenen Atomen bewirkt wird. Diese Integrale werden durch einen semiempirischen Ansatz ersetzt:

$$H_{\mu\nu} = \beta^{\circ}_{AB} \cdot S_{\mu\nu} \qquad (16)$$

($\phi_\mu \neq \phi_\nu$ sind Orbitale an den Atomen A und B)

Für die Diagonalelemente der H-Matrix (13) ist zur Erhaltung der Rotationsinvarianz notwendig, daß die Zweizentrenintegrale nicht vom Typ des Orbitals abhängen:

$$H_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} - \sum_{B \neq A} V_{AB} \qquad (17)$$

Mit (11), (12), (15), (16) und (17), die sich sämtlich aus der ZDO-Näherung ergeben, nimmt die in Gleichung (9) definierte Fockmatrix schließlich folgende Form an:

$$F_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} + (P_{AA} - \tfrac{1}{2}P_{\mu\mu})\gamma_{AA} + \sum_{B \neq A}(P_{BB}\gamma_{AB} - V_{AB}) =$$

$$= U_{\mu\mu} + (P_{AA} - \tfrac{1}{2}P_{\mu\mu})\gamma_{AA} + \sum_{B \neq A}[(P_{BB} - Z_B)\gamma_{AB} + (Z_B\gamma_{AB} - V_{AB})] \qquad (18)$$

$$F_{\mu\nu} = \beta^{\circ}_{AB} S_{\mu\nu} - \tfrac{1}{2}P_{\mu\nu}\gamma_{AB} \qquad (\mu \neq \nu)$$

Die Gesamtladungsdichte am Atom A ergibt sich durch Summation der Orbitalladungsdichte (Gleichung (6)):

$$P_{AA} = \sum_{\mu}^{A} P_{\mu\mu} \qquad (19)$$

Eine CNDO-Rechnung setzt also die Kenntnis der Einzentrenintegrale $U_{\mu\mu}$ und γ_{AA} sowie der Zweizentrenterme $S_{\mu\nu}$, V_{AB} und β^{o}_{AB} voraus. Die explizite Berechnung der Integrale γ_{AB}, γ_{AA} und $S_{\mu\nu}$ in Abhängigkeit eines Basissatzes von Slater-Atomorbitalen [34] wird in den Kapiteln 2.3.2, 2.3.3 und 2.3.5 ausführlich besprochen.

Die restlichen Größen, $U_{\mu\mu}$, V_{AB} und β^{o}_{AB}, werden im CNDO/2-Verfahren als feste Parameter betrachtet, deren Werte empirisch festgelegt wurden.

Da $U_{\mu\mu}$ die Energie des Orbitals ϕ_{μ} im Feld des zugehörigen Kerns beschreibt, wird dieser Term mit dem Ionisationspotential I_{μ}, der Elektronenaffinität A_{μ} und der Kernladung korreliert. Das CNDO/2-Verfahren betrachtet den Kern mit den abgeschlossenen inneren Schalen als unpolarisierbare Einheit, berücksichtigt also nur die Valenzelektronen. Damit gelangt man schließlich zu folgendem empirischen Ansatz [25]:

$$U_{\mu\mu} = -\tfrac{1}{2}\,(I_{\mu} + A_{\mu}) - (Z_A - \tfrac{1}{2})\gamma_{AA} \qquad (20)$$

Die Erfahrung hat gezeigt, daß die Anwendung der Fockmatrix (18) zu kleine Bindungsabstände liefert. Dieser Tatsache kann entgegengewirkt werden durch Vernachlässigung der Durchdringungsintegrale[25]. Aus (18) ersieht man, daß dies gleichbedeutend ist mit:

$$V_{AB} = Z_B \cdot \gamma_{AB} \qquad (21)$$

Schließlich wird die Größe β^{o}_{AB} zurückgeführt auf eine Mittelung

über zwei Einzentrenterme β_A^o und β_B^o [24]:

$$\beta_{AB}^o = \frac{1}{2}(\beta_A^o + \beta_B^o) \tag{22}$$

Unter Berücksichtigung von (20), (21) und (22) gelangt man also im CNDO/2-Verfahren zu folgenden Fockmatrixelementen:

$$F_{\mu\mu} = -\frac{1}{2}(I_\mu + A_\mu) + \left[(P_{AA} - Z_A) - \frac{1}{2}(P_{\mu\mu} - 1)\right]\gamma_{AA} + \sum_{B\neq A}(P_{BB} - Z_B)\gamma_{AB}$$

$$F_{\mu\nu} = \frac{1}{2}(\beta_A^o + \beta_B^o)S_{\mu\nu} - \frac{1}{2}P_{\mu\nu}\gamma_{AB} \tag{23}$$

Die Zahlenwerte für $\frac{1}{2}(I_\mu + A_\mu)$ und β_A^o werden an experimentellen Daten wie atomaren und molekularen Ionisierungsenergien, Anregungsenergien und Dipolmomenten geeicht.

Das CNDO-Verfahren in der hier beschriebenen Form führt zu übertrieben großen Aufspaltungen der obersten besetzten π-Niveaus. In einer CI-Rechnung führt dies damit auch zu fehlerhaften Anregungsenergien. Aus diesem Grund haben Del Bene und Jaffé [31] Modifizierungen des Verfahrens eingeführt. Die Überlappungsintegrale in den Nebendiagonalelementen der Fockmatrix werden mit einem empirischen Wichtungsfaktor versehen:

$$F_{\mu\nu} = \frac{1}{2}k_{\sigma,\pi}(\beta_A^o + \beta_B^o)S_{\mu\nu} - \frac{1}{2}P_{\mu\nu}\gamma_{AB} \tag{24}$$

$$(k_\sigma = 1.0 \qquad k_\pi = 0.585)$$

Die Einzentrenintegrale γ_{AA} werden nicht analytisch errechnet, sondern empirisch bestimmt. Aus den Werten für γ_{AA} werden durch eine von Pariser und Parr [35] angegebene Mittelungsformel die Zweizentrenwerte γ_{AB} erhalten.

Die Einführung des Faktors $k_{\sigma,\pi}$ hebt, sofern $k_\sigma \neq k_\pi$, die Hybridisierungsinvarianz für nichtplanare Moleküle auf [23,31].

In der folgenden Übersichtstabelle sind die Parameterwerte für das CNDO-Verfahren in der ursprünglichen [24-26] und der modifizierten [31] Version zusammengestellt. Die unter den Jaffé-Parametern angegebenen Werte für die Atome B, F und S entstammen den in eigenen Arbeiten vorgenommenen Parametrisierungen (Kap. 3).

Empirische Parameter für das CNDO-Verfahren:

Atom	$\frac{1}{2}(I+A)_s$	$\frac{1}{2}(I+A)_p$	$\frac{1}{2}(I+A)_d$	β_A^o [24-26]	β_A^o [31]	γ_{AA} [31]
H	- 7.176			- 9.0	-12.0	12.85
Li	- 3.1055	- 1.258		- 9.0		
Be	- 5.94557	- 2.563		-13.0		
B	- 9.59407	- 4.001		-17.0	- 7.0	8.3
C	-14.051	- 5.572		-21.0	-17.0	11.11
N	-19.31637	- 7.275		-25.0	-26.0	12.01
O	-25.39017	- 9.111		-31.0	-45.0	13.0
F	-32.2724	-11.08		-39.0	-35.0	18.0
Na	- 2.804	- 1.302	- 0.15	- 7.7203		
Mg	- 5.1254	- 2.0516	- 0.16195	- 9.4471		
Al	- 7.7706	- 2.9951	- 0.22425	-11.3011		
Si	-10.0327	- 4.1325	- 0.337	-13.065		
P	-14.0327	- 5.4638	- 0.5	-15.07		
S	-17.6496	- 6.989	- 0.71325	-18.15	-16.0	10.5
Cl	-21.5906	- 8.7081	- 0.97695	-22.33		

2.3 Entwicklung der Ein- und Zweizentrenintegrale

2.3.1 Basissatz und Koordinatensysteme

Als Basis-Atomfunktionen für die Darstellung der MO's (2) werden im folgenden Slater-Orbitale [34] verwendet, die wie folgt definiert sind:

$$\psi(r,\varphi,\vartheta) = (2\xi)^{n+1/2}[(2n)!]^{-1/2}\exp(-\xi r)r^{n-1}\cdot Y_{lm}(\vartheta,\varphi)$$
$$= (2\xi)^{n+1/2}[(2n)!]^{-1/2}\exp(-\xi r)r^{n-1}\cdot\Theta_l^m(\cos\vartheta)\cdot\phi_m(\varphi) \qquad (25)$$

(Ausnahmsweise ist hier eine Atomfunktion mit dem Buchstaben ψ bezeichnet, um eine Verwechslung mit der Winkelfunktion $\phi_m(\varphi)$ auszuschließen)

Ein Orbital wird also beschrieben durch die Angabe der Quantenzahlen n, l und m sowie des Slaterexponenten ξ, der seine räumliche Ausdehnung beschreibt. Dieser Exponent kann entweder empirisch bestimmt oder nach von Slater [34] angegebenen einfachen Regeln berechnet werden.

Die in (25) eingeführten Funktionen Θ_l^m sind mit den assoziierten Legendre-Polynomen verknüpft gemäß [36]:

$$\Theta_l^m(\cos\vartheta) = \left[\frac{(2l+1)(l-m)!}{2(l+m)!}\right]^{1/2} P_l^m(\cos\vartheta) \qquad (26)$$

Die Funktionen ϕ_m sind definiert[36]:

$$\phi_m(\varphi) = \begin{cases} \pi^{-1/2}\cdot\cos(m\varphi) & m \neq 0 \\ 2\pi^{-1/2} & m = 0 \end{cases} \qquad (27)$$

Da die Elektronenwechselwirkungsintegrale nur von der Art des Atoms abhängen dürfen, verwenden wir zur Berechnung dieser Integrale durchwegs rotationsinvariante s-Funktionen. Für diesen Fall, in dem l=m=0, folgt aus (26) und (27) [36]:

$$\Theta_o^o = \sqrt{1/2} \quad \text{und} \quad \phi_o = (2\pi)^{-1/2} \qquad (28)$$

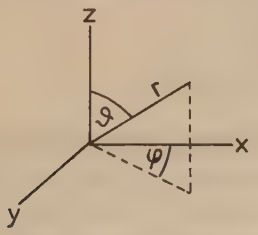
$$\psi_s(r,\varphi,\vartheta) = \frac{(2\xi)^{n+1/2}}{\sqrt{4\pi\cdot(2n)!}}\cdot\exp(-\xi r)\cdot r^{n-1} \qquad (29)$$

Über diese Slaterfunktionen ist nach Gleichung (12) zu integrieren. Aus Symmetriegründen erfolgt die Errechnung der Ein- und Zweizentrenintegrale γ_{AA} und γ_{AB} durch Integration über Kugel- bzw.

elliptische Koordinaten.

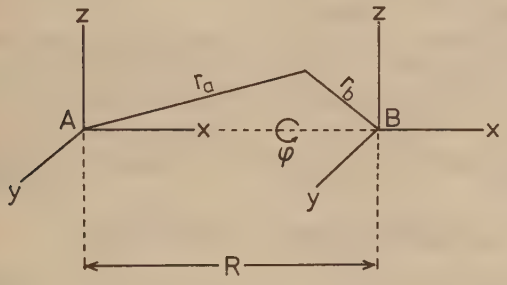
Die Definition dieser Koordinaten und die Wertebereiche der entsprechenden Variablen sind den folgenden Diagrammen zu entnehmen:

Sphärische Polarkoordinaten (r,φ,ϑ)



$$0 \leqq r < \infty$$
$$0 \leqq \varphi \leqq 2\pi$$
$$0 \leqq \vartheta \leqq \pi$$
$$d\tau = r^2 \cdot \sin \cdot dr \cdot d\vartheta d\varphi$$

Elliptische Koordinaten (μ,v,φ) [37]



$$\mu = (r_a + r_b)/R$$
$$v = (r_a - r_b)/R$$
$$\varphi = \varphi_a = \varphi_b$$

Wertebereiche: (30)

$$1 \leqq \mu < \infty$$
$$-1 \leqq v \leqq +1$$
$$0 \leqq \varphi \leqq 2\pi$$
$$d\tau = (R^3/8)(\mu^2 - v^2)\,d\mu dv d\varphi$$

2.3.2 Analytische Zweizentren-Coulombintegrale über s-Funktionen

In diesem und dem folgenden Kapitel wird ein Formalismus entwikkelt, der es erlaubt, Ein- und Zweizentren-Coulombintegrale für beliebige Hauptquantenzahlen n durch eine einfache Reihenentwicklung darzustellen.

Die in (12) definierten γ-Integrale stellen wir zur Vereinfachung durch die Ladungsverteilung Ω dar [28]:

$$\gamma_{AB} = \langle \Omega_{\alpha\alpha}(1) | r_{12}^{-1} | \Omega_{\beta\beta}(2) \rangle \tag{31}$$

Der Operator $r_{12}^{-1} = |r_1 - r_2|^{-1}$ läßt sich in Abhängigkeit von Kugelfunktionen formulieren [38]:

$$r_{12}^{-1} = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{4\pi}{2l+1} \frac{r_-^l}{r_+^{l+1}} \sum_{m=-l}^{+l} Y_{lm}(\vartheta_1,\varphi) \cdot Y_{lm}(\vartheta_2,\varphi)$$

r_+ und r_- bedeuten den größeren bzw. kleineren Wert von (r_1, r_2).

Da die Kugelfunktionen eine orthogonale Basis darstellen, brauchen in der Summation nur Terme bis l=0 berücksichtigt zu werden.
Es folgt:

$$\gamma_{AB} = \langle \Omega_{\alpha\alpha}(1) | r_+^{-1} \; \Omega_{\beta\beta}(2) \rangle \tag{32}$$

Für die rechte Hälfte dieses Integrals, die gleichbedeutend ist mit der potentiellen Energie des Elektrons 2, erhalten wir mit (29):

$$V(2) = \int r_+^{-1} \Omega_{\beta\beta}(2) d\tau = \left[(2\xi_\beta)^{2n_\beta+1}/4\pi(2n_\beta)!\right] \int_\tau r_+^{-1} \; r_{\beta_2}^{2n_\beta-2} \exp(-2\xi_\beta r_\beta) d\tau_2$$

Die Integration mit Hilfe von Kugelkoordinaten ergibt:

$$V(2) = \left[(2\xi_\beta)^{2n_\beta+1}/(2n_\beta)!\right] \int_{r=0}^{\infty} r_+^{-1} \; r_{\beta_2}^{2n_\beta} \exp(-2\xi_\beta r_{\beta_2}) dr_{\beta_2} \tag{33}$$

Mit Hilfe einer Aufspaltung des Integrationsbereichs in zwei Teilbereiche [39], für die gilt:

$$\text{im Bereich } 0 \to r_{\beta_1}: \qquad r_+ = r_{\beta_1}$$

$$\text{und im Bereich } r_{\beta_1} \to \infty: \qquad r_+ = r_{\beta_2}$$

läßt sich (33) zunächst umformen in:

$$V(2) = \left[(2\xi_\beta)^{2n_\beta+1}/(2n_\beta)!\right] \left[r_{\beta_1}^{-1} \int_0^{r_{\beta_1}} r_{\beta_2}^{2n_\beta} \exp(-2\xi_\beta r_{\beta_2}) dr_{\beta_2} + \right.$$

$$\left. + \int_{r_{\beta_1}}^{\infty} r_{\beta_2}^{2n_\beta-1} \exp(-2\xi_\beta r_{\beta_2}) dr_{\beta_2} \right]$$

Nach einer Substitution der Variablen mit Hilfe der Transformation $r_{\beta_2} = r_{\beta_1} \cdot y$ [39] muß nunmehr über y in den Grenzen (0,1) und (1,∞) integriert werden.

$$V(2) = [(2\xi_\beta)^{2n_\beta+1}/(2n_\beta)!]\Big[\int_0^\infty y^{2n_\beta}\exp(-2\xi_\beta r_{\beta_1} y)\cdot dy - \int_1^\infty y^{2n_\beta}\exp(-2\xi_\beta r_{\beta_1} y)\cdot dy + \int_1^\infty y^{2n_\beta-1}\exp(-2\xi_\beta r_{\beta_2} y)\cdot dy\Big] \quad (34)$$

Eine geschlossene Lösung von (34) läßt sich mit den beiden Hilfsfunktionen A und B erreichen [40]:

$$A_k(a) = \int_{1+1}^\infty \exp(-a\mu)\mu^k d\mu = \exp(-a)\sum_{\mu=1}^{k+1}[k!/a^\mu(k-\mu+1)!] \quad (35)$$

$$B_k(b) = \int_{-1}^{+1} \exp(-bv)v^k dv = \frac{k!}{b^{k+1}}\Big[\exp(b)\sum_{\nu=0}^{k}\frac{(-b)^\nu}{\nu!} - \exp(-b)\sum_{\nu=0}^{k}\frac{b^\nu}{\nu!}\Big] \quad (36)$$

Das erste Integral in (34) ist tabelliert [41]. Man erhält damit für die potentielle Energie des Elektrons 2:

$$V(2) = [(2\xi_\beta)^{2n_\beta+1}/(2n_\beta)!]\, r_{\beta_1}^{2n_\beta}\{[(2n_\beta)!/(2\xi_\beta r_{\beta_1})^{2n_\beta+1}] - A_{2n_\beta}(2\xi_\beta r_{\beta_1}) + A_{2n_\beta-1}(2\xi_\beta r_{\beta_1})\} \quad (37)$$

Für die linke Hälfte des Integrals (32) erhalten wir unter Berücksichtigung von (29):

$$\Omega_{\alpha\alpha}(1) = \left[\frac{(2\xi_\alpha)^{2n_\alpha+1}}{4\pi(2n_\alpha)!}\right]\exp(-2\xi_\alpha r_{\alpha_1})r_{\alpha_1}^{2n_\alpha-2} \quad (38)$$

Für γ_{AB} ergibt sich also mit (37):

$$\gamma_{AB} = \langle\Omega_{\alpha\alpha}(1)|V(2)\rangle = \frac{(2\xi_\alpha)^{2n_\alpha+1}(2\xi_\beta)^{2n_\beta+1}}{4\pi(2n_\alpha)!(2n_\beta)!} \cdot \quad (39)$$

$$\Big(\frac{(2n_\beta)!}{(2\xi_\beta)^{2n_\beta-1}}\int r_{\beta_1}^{-1} r_{\alpha_1}^{2n_\alpha-2}\exp(-2\xi_\alpha r_{\alpha_1})\cdot d\tau_1 \quad (39\text{-I})$$

$$- \int r_{\alpha_1}^{2n_\alpha-2} r_{\beta_1}^{2n_\beta}\exp(-2\xi_\alpha r_{\alpha_1})[A_{2n_\beta}(2\xi_\beta r_{\beta_1}) - A_{2n_\beta-1}(2\xi_\beta r_{\beta_1})]\cdot d\tau_1\Big) \quad (39\text{-II})$$

Die beiden in (39) enthaltenen Zweizentrenintegrale werden in elliptischen Koordinaten gelöst. Für den Übergang zu diesen Variablen folgt aus (30):

$$r_\alpha = (\mu + \nu)\cdot R/2$$

$$r_\beta = (\mu - \nu)\cdot R/2$$

Die Integration über φ liefert einen Beitrag 2π.

Für (39-I) erhält man also zunächst:

$$\frac{(2n_\beta)!}{(2\xi_\beta)^{2n_\beta+1}}\cdot 2\pi\left[\frac{R}{2}\right]^{2n_\alpha}\int_\mu\int_\nu(\mu+\nu)^{2n_\alpha-1}\cdot\exp(-\xi_\alpha R\mu - \xi_\alpha R\nu)\cdot d\mu\cdot d\nu$$

Mit Hilfe des Binomialsatzes [37]:

$$(\mu + \nu)^{2n_\alpha-1} = \sum_{k=0}^{2n_\alpha-1}\binom{2n_\alpha-1}{k}\mu^{2n_\alpha-1-k}\cdot\nu^k$$

läßt sich das Integral durch die Hilfsfunktionen $A_k(a)$ und $B_k(b)$ [(35) und (36)] darstellen:

$$\frac{(2n_\beta)!}{(2\xi_\beta)^{2n_\beta+1}}\cdot 2\pi\left[\frac{R}{2}\right]^{2n_\alpha}\sum_{k=0}^{2n_\alpha-1}Z_k\cdot A_{2n_\alpha-1-k}(\xi_\alpha R)\cdot B_k(\xi_\alpha R) \qquad (40)$$

Mit Z_k sind die Koeffizienten der Binomialentwicklung zusammengefaßt.

Die Differenz der beiden Funktionen A_{2n_β} und $A_{2n_\beta-1}$ läßt sich mit Hilfe der in (35) angegebenen Summendarstellung umformen. Damit wird aus dem Integral (39-II):

$$\int r_{\alpha_1}^{2n_\alpha-2} r_{\beta_1}^{2n_\beta}\exp(-2\xi_\alpha r_\alpha)\cdot\frac{\exp(-2\xi_\beta r_{\beta_1})(2n_\beta)!}{(2\xi_\beta r_\beta)}\cdot$$

$$\sum_{\mu=1}^{2n_\beta}\mu/\left[(2\xi_\beta r_{\beta_1})^\mu\cdot(2n_\beta-\mu)!\cdot 2n_\beta\right]\cdot d\tau_1 =$$

$$= \sum_{\mu=1}^{2n_\beta}\frac{\mu(2n_\beta-1)!}{(2\xi_\beta)^{\mu+1}\cdot(2n_\beta-\mu)!}\int r_{\alpha_1}^{2n_\alpha-2} r_{\beta_1}^{2n_\beta-1-\mu}\exp(-2\xi_\alpha r_{\alpha_1})\exp(-2\xi_\beta r_{\beta_1})\cdot d\tau_1 \qquad (41)$$

Die Integration in elliptischen Koordinaten ergibt:

$$\sum_{\mu=1}^{2n_\beta} \frac{\mu(2n_\beta-1)!}{(2\xi_\beta)^{\mu+1}(2n_\beta-\mu)!} \cdot 2\pi \left[\frac{R}{2}\right]^{2n_\alpha+2n_\beta-\mu} \int_\mu \int_\nu (\mu+\nu)^{2n_\alpha-1}(\mu-\nu)^{2n_\beta-\mu} \cdot$$

$$\cdot \exp(-(\xi_\alpha+\xi_\beta)R\mu)\cdot\exp(-(\xi_\alpha-\xi_\beta)Rv)\cdot d\mu\cdot dv$$

Mit Hilfe des Binomialsatzes [37]:

$$(\mu+\nu)^{2n_\alpha-1}(\mu-\nu)^{2n_\beta-\mu} = \sum_{k=0}^{2n_\alpha+2n_\beta-1-\mu} Z_k' \mu^k \nu^{(2n_\alpha-1-2n_\beta+\mu-k)}$$

in dem Z_k' eine abgekürzte Schreibweise für die Entwicklungskoeffizienten darstellt:

$$Z_k' = \sum_{i=1}^{2n_\alpha-1} \sum_{j=1}^{2n_\beta-\mu} \delta_{k,(i+j)} (-1)^{(2n_\beta-\mu-j)} \; (2n_\alpha-1)!(2n_\beta-\mu)!/$$

$$[i!(2n_\alpha-1-i)!\cdot j!\cdot(2n_\beta-\mu-j)!]$$

erhält man für dieses Integral:

$$\sum_{\mu=1}^{2n_\beta} \frac{\mu(2n_\beta-1)!}{(2\xi_\beta)^{\mu+1}(2n_\beta-\mu)!} \cdot 2\pi \left[\frac{R}{2}\right]^{(2n_\alpha+2n_\beta-\mu)} \cdot$$

$$\cdot \sum_{k=0}^{2n_\alpha+2n_\beta-1-\mu} Z_k' \cdot A_k[(\xi_\alpha+\xi_\beta)R] \cdot B_{2n_\alpha-1-2n_\beta+\mu-k}[(\xi_\alpha-\xi_\beta)R] \qquad (42)$$

Die Zusammenfassung von (39), (40) und (42) führt schließlich zu der gesuchten Reihenentwicklung für die Zweizentrenintegrale γ_{AB} in der Form:

$$\gamma_{AB} = [(2\xi_\alpha)^{2n_\alpha+1}/2\cdot(2n_\alpha)!]\left\{\left[\frac{R}{2}\right]^{2n_\alpha} \sum_{k=0}^{2n_\alpha-1} Z_k \cdot A_{2n_\alpha-1-k}(\xi_\alpha R)\cdot B_k(\xi_\alpha R)\right.$$

$$-\sum_{\mu=1}^{2n_\beta}[\mu(2\xi_\beta)^{2n_\beta-\mu}/2n_\beta(2n_\beta-\mu)!] \left[\frac{R}{2}\right]^{(2n_\alpha+2n_\beta-\mu)} \cdot$$

$$\left.\cdot \sum_{k=0}^{2n_\alpha+2n_\beta-1-\mu} Z_k' \cdot A_k[(\xi_\alpha+\xi_\beta)R] \cdot B_{2n_\alpha-1-2n_\beta+\mu-k}[(\xi_\alpha-\xi_\beta)R]\right\} \qquad (43)$$

2.3.3 Analytische Einzentren-Coulombintegrale über s-Funktionen

Aus (39) und (41) folgt für diesen Fall, in dem $n_\alpha = n_\beta$, $r_\alpha = r_\beta$, $\xi_\alpha = \xi_\beta$ und R = 0:

$$\gamma_{AA} = \frac{(2\xi)^{4n+2}}{4\pi(2n)!(2n)!}\left\{\frac{(2n)!}{(2\xi)^{4n+1}}\int r^{2n-3}\cdot\exp(-2\xi r)d\tau - \sum_{\mu=1}^{2n}\frac{\mu(2n-1)!}{(2\xi)^{\mu+1}\cdot(2n-\mu)!}\int r^{4n-\mu-3}\cdot\exp(-4\xi r)d\tau\right\} =$$

$$= \frac{(2\xi)^{4n+2}}{(2n)!}\left\{\frac{1}{(2\xi)^{4n+1}}\int_0^\infty r^{2n-1}\cdot\exp(-2\xi r)dr - \sum_{\mu=1}^{2n}\frac{\mu}{2n(2\xi)^{\mu+1}\,(2n-\mu)!}\int_0^\infty r^{4n-\mu-1}\cdot\exp(-4\xi r)dr\right\} \qquad (44)$$

(Indizes sind zur Vereinfachung weggelassen)

Die beiden in (44) noch zu lösenden Integrale sind tabelliert [40]:

$$\int_0^\infty r^{2n-1}\cdot\exp(-2\xi r)dr = (2n-1)!/(2\xi)^{2n}$$

$$\int_0^\infty r^{4n-\mu-1}\cdot\exp(-4\xi r)dr = (4n-\mu-1)!/(4\xi)^{4n-\mu}$$

Damit erhält man die Einzentrenintegrale in der Darstellung:

$$\gamma_{AA} = \frac{(2\xi)^{4n+2}}{(2n)!}\left[\frac{(2n-1)!}{(2\xi)^{4n+1}} - \sum_{\mu=1}^{2n}\frac{\mu\cdot(4n-\mu-1)!}{2n\cdot 2^{4n-\mu}(2\xi)^{4n+1}\,(2n-\mu)!}\right] \qquad (45)$$

2.3.4 Empirische Elektronenwechselwirkungsintegrale γ_{AA} und γ_{AB}

Die Wahl der Zahlenwerte für die Ein- und Zweizentren-Elektronenabstoßungsintegrale ist aus Gründen der Invarianz beliebig. Anstatt diese Parameter in Abhängigkeit von der räumlichen Ausdehnung der Slater-s-Orbitale zu berechnen, kann man daher auch γ_{AB}

durch empirische Beziehungen nach Ohno [42]:

$$\gamma_{AB} = \left[\frac{14.3997^2}{\left[\frac{28.7994}{\gamma_{AA}+\gamma_{BB}}\right]^2 + r_{AB}^2}\right]^{1/2} \text{[eV]} \qquad (46)$$

Nishimoto und Mataga [43]:

$$\gamma_{AB} = \left[\frac{14.3997}{\left[\frac{28.7994}{\gamma_{AA}+\gamma_{BB}}\right] + r_{AB}}\right] \text{[eV]} \qquad (47)$$

oder Pariser und Parr [35] berechnen:

$$\gamma_{AB}\Big|_{r>2.8\text{Å}} = \frac{7.1975}{r}\left\{\left[1 + \frac{5.2831}{r^2}\left[\frac{1}{n\xi_A} - \frac{1}{n\xi_B}\right]^2\right]^{-1/2} + \left[1 + \frac{5.2831}{r^2}\left[\frac{1}{n\xi_A} + \frac{1}{n\xi_B}\right]^2\right]^{-1/2}\right\} \text{[eV]} \qquad (48)$$

$$\gamma_{AB}\Big|_{r\leq 2.8\text{Å}} = \tfrac{1}{2}(\gamma_{AA} + \gamma_{BB}) - ar^2 - br \quad \text{[eV]} \qquad (49)$$

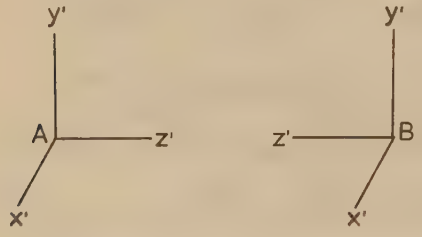
(n=Hauptquantenzahl, ξ=Slaterexponent, r=Abstand in Å)

Für sehr große Abstände r zeigen alle Beziehungen ein 1/r-Verhalten. Im Bereich normaler Bindungsabstände treten jedoch größere Unterschiede auf.

Die funktionale Abhängigkeit $\gamma = \gamma(r)$ der analytischen γ-Werte kann über die Wahl der Slaterexponenten ξ beeinflußt werden [(43) und (45)]. Eine solche Parameteränderung wirkt sich jedoch auch auf die Überlappungsintegrale $S_{\mu\nu}$ aus [(4) und (25)] und ist daher (vgl. (23)) von größerer Tragweite.

2.3.5 Transformationsverhalten der Überlappungsintegrale für s-, p-, d- und f-Orbitale

Die Orbitale zweier Atome A und B [(25)] , deren räumliche Überlappung durch das Integral S (4) beschrieben wird, sind definiert in zwei Koordinatensystemen, deren Ursprung im Kern des Atoms A bzw. B liegt. Die Lage der Systeme ist willkürlich so gewählt, daß die z'-Achsen in Richtung der internuklearen Verbindungslinie weisen und die x'- und y'-Achsen zueinander parallel sind.



Auf diese Weise sind die Orbitale am Atom A in einem Links-, die am Atom B in einem Rechtssystem definiert. Nach Mulliken [44] und Lofthus [45] lassen sich die Überlappungsintegrale auf Summen über die bereits eingeführten Funktionen $A_k(a)$ (35) und $B_k(b)$ (36) zurückführen.

Die in den Fockmatrixelementen (23) auftretenden Integrale $S_{\mu\nu}$ sind hingegen definiert in dem raumfesten Koordinatensystem, in dem die Lage aller Atome des Moleküls festgelegt ist. Die aus [44] oder [45] entnommenen Integrale $S_{\mu'\nu'}$ müssen also durch eine orthogonale Transformation T in dieses raumfeste System überführt werden:

$$S_{\mu\nu} = \sum_{\mu'\nu'} T_{\mu\mu'} S_{\mu'\nu'} T_{\nu'\nu} \qquad (50)$$

Die Atomorbitale Φ sind von der allgemeinen Form:

$$\Phi = R(n,r) \cdot F(\vartheta,\varphi,l,m)$$

R(n,r) ist invariant gegen die Transformation T, die Winkelfunktion F ist aber unabhängig von der Hauptquantenzahl n. Das

bedeutet, daß die abzuleitende Transformationsmatrix für s-, p-, d- und f-Orbitale beliebiger Quantenzahlen n gültig ist.

Die Bahndrehimpulsquantenzahlen $l=0,1,2,3,\cdots$ werden üblicherweise [13] mit $s,p,d,f,\cdots$, die magnetischen Quantenzahlen $m_l=0,1,2,3,\cdots$, mit $\sigma,\pi,\delta,\varphi,\cdots$ bezeichnet. Zur Unterscheidung zwischen $m>0$ und $m<0$ soll gelten:

$$\pi,\delta,\varphi,\cdots \quad \text{für} \quad m>0$$
$$\bar{\pi},\bar{\delta},\bar{\varphi},\cdots \quad \text{für} \quad m<0$$

Aus der Orthogonalität der Kugelfunktionen folgt:

$$\langle F(\vartheta',\varphi',l',m')|F(\vartheta,\varphi,l,m)\rangle \begin{cases} =0 \text{ für } m\neq m' \\ \neq 0 \text{ für } m=m' \end{cases} \qquad (51)$$

Bezeichnet man mit $\langle x|, \langle y|, \langle z|$ bzw. $\langle x'|, \langle y'|, \langle z'|$ die Basisvektoren des raum- bzw. des körperfesten Koordinatensystems, so gilt:

$$\vec{x} = \begin{pmatrix} (x'x) & (y'x) & (z'x) \\ (x'y) & (y'y) & (z'y) \\ (x'z) & (y'z) & (z'z) \end{pmatrix} \vec{x}' \qquad (52)$$

Aus der Integration der Hamiltonschen Differentialgleichung erhält man die p-, d- und f-Orbitale der zweiten, dritten und vierten Periode in der Form [38,46,47]:

$(2,1,0) = 2p_z = \sqrt{2}/8 \cdot \cos\vartheta$

$(2,1,-1) = 2p_y = \sqrt{2}/8 \cdot \sin\varphi \cdot \sin\vartheta$

$(2,1,1) = 2p_x = \sqrt{2}/8 \cdot \cos\varphi \cdot \sin\vartheta$

$(3,1,0) = 3p_z = 2/81 \cdot \cos\vartheta$

$(3,1,-1) = 3p_y = 2/81 \cdot \sin\varphi \cdot \sin\vartheta$

$(3,1,1) = 3p_x = 2/81 \cdot \cos\varphi \cdot \sin\vartheta$

$(3,2,0) = 3d_{z^2} = \sqrt{6}/486 \cdot (3\cos^2\vartheta - 1)$

$(3,2,-1) = 3d_{yz} = \sqrt{2}/81 \cdot \sin\varphi \cdot \sin\vartheta \cdot \cos\vartheta$

$(3,2,1) = 3\,d_{xz} = \sqrt{2}/81 \cdot \cos\varphi \cdot \sin\vartheta \cos\vartheta$

$(3,2,-2) = 3\,d_{xy} = \sqrt{2}/162 \cdot \sin 2\varphi \cdot \sin^2\vartheta$

$(3,2,2) = 3\,d_{x^2-y^2} = \sqrt{2}/162 \cdot \cos 2\varphi \cdot \sin^2\vartheta$

$(4,3,0) = 4\,f_{5z^3-3zr^2} = \sqrt{7}/4 \cdot (5\cos^3\vartheta - 3\cos\vartheta)$

$(4,3,-1) = 4\,f_{5yz^2-yr^2} = \sqrt{42}/8 \cdot \sin\vartheta (5\cos^2\vartheta - 1) \cdot \sin\varphi$

$(4,3,1) = 4\,f_{5xz^2-xr^2} = \sqrt{42}/8 \cdot \sin\vartheta \cos\varphi \cdot (5\cos^2\vartheta - 1)$

$(4,3,-2) = 4\,f_{xyz} = \sqrt{105}/4 \cdot \sin^2\vartheta \cdot \cos\vartheta \sin 2\varphi$

$(4,3,2) = 4\,f_{zx^2-zy^2} = \sqrt{105}/4 \cdot \sin^2\vartheta \cdot \cos\vartheta \cos 2\varphi$

$(4,3,-3) = 4\,f_{3yx^2-y^3} = \sqrt{70}/8 \cdot \sin^3\vartheta \cdot \sin 3\varphi$

$(4,3,3) = 4\,f_{x^3-3xy^2} = \sqrt{70}/8 \cdot \sin^3\vartheta \cdot \cos 3\varphi$

(Die Radialfunktionen sind weggelassen.)

Für die Aufstellung der Transformationsmatrix ist es zweckmäßig, die Orbitale in kartesischen Koordinaten darzustellen. Berücksichtigt man, daß die d- und f-Orbitale untereinander verschiedene Normierungsfaktoren haben, so ergibt sich:

$p_z \sim z$

$p_y \sim y$

$p_x \sim x$

$d_{z^2} \sim \sqrt{3}^{-1} \cdot (z^2 - x^2/2 - y^2/2)$

$d_{yz} \sim y \cdot z$

$d_{xz} \sim x \cdot z$

$d_{xy} \sim x \cdot y$

$d_{x^2-y^2} \sim (x^2 - y^2)/2$

$f_{5z^3-3zr^2} \sim \sqrt{2/5} \cdot (2z^3 - 3z(x^2 + y^2))$

$f_{5yz^2-yr^2} \sim \sqrt{3/5} \cdot y \cdot (4z^2 - x^2 - y^2)$

$f_{5xz^2-xr^2} \sim \sqrt{3/5} \cdot x \cdot (4z^2 - x^2 - y^2)$

$f_{xyz} \sim \sqrt{6} \cdot (2 \cdot x \cdot y \cdot z)$

$f_{zx^2-zy^2} \sim \sqrt{6} \cdot (x^2 \cdot z - y^2 \cdot z)$

$f_{3yx^2-y^3} \sim (3x^2 \cdot y - y^3)$

$f_{x^3-3xy^2} \sim (x^3 - 3x \cdot y^2)$

Dies bedeutet beispielsweise, daß das Orbital d_{yz} wie das Vektorprodukt $\langle y|z\rangle$ transformiert wird. Am Beispiel d_{yz} soll die Darstellung eines im raumfesten System (x,y,z) definierten Orbitals in der speziellen Koordinatenbasis (x',y',z') explizit hergeleitet werden.

Mit (52) ist:

$$\begin{aligned}\langle y|z\rangle = {} & \langle x'|x'\rangle\,(x'y)(x'z) + \langle y'|y'\rangle\,(y'y)(y'z) + \langle z'|z'\rangle\,(z'y)(z'z) \\ & + \langle x'|y'\rangle\,(x'y)(y'z) + \langle x'|z'\rangle\,(x'y)(z'z) + \langle y'|x'\rangle\,(y'y)(x'z) \\ & + \langle y'|z'\rangle\,(y'y)(z'z) + \langle z'|x'\rangle\,(z'y)(x'z) + \langle z'|y'\rangle\,(z'y)(y'z)\end{aligned}$$

Durch geeignete Umordnung von Gliedern werden die Vektorprodukte im gestrichenen System so zusammengefaßt, daß der Zusammenhang zwischen dem Orbital d_{yz} und den fünf linear unabhängigen Orbitalen d'_{z^2}, d'_{yz}, d'_{xz}, d'_{xy} und $d'_{x^2-y^2}$ deutlich wird.

Die rechte Seite der Gleichung bleibt unverändert, wenn folgender Term addiert wird:

$$\langle y|z\rangle = \cdots\cdots + \tfrac{1}{2}\left[\langle x'|x'\rangle + \langle y'|y'\rangle - \langle x'|x'\rangle - \langle y'|y'\rangle\right]\,(z'y)(z'z)$$

Damit ist der Term $\langle z'|z'\rangle(z'y)(z'z)$ erweitert zu:

$$\left(\langle z'|z'\rangle - \tfrac{1}{2}\langle x'|x'\rangle - \tfrac{1}{2}\langle y'|y'\rangle\right)\cdot(z'y)(z'z) = \sqrt{3}\cdot d'_{z^2}\cdot(z'y)(z'z)$$

Unter Berücksichtigung der für (52) geltenden Orthogonalitätsrelationen können die restlichen Glieder wie folgt zusammengefaßt werden:

$$\begin{aligned}\langle y|z\rangle = {} & \left[\langle z'|z'\rangle - \tfrac{1}{2}\langle x'|x'\rangle - \tfrac{1}{2}\langle y'|y'\rangle\right]\cdot(z'y)(z'z) \\ & + \langle x'|z'\rangle \cdot\left[(x'y)(z'z) + (z'y)(x'z)\right] \\ & + \langle y'|z'\rangle \cdot\left[(y'y)(z'z) + (z'y)(y'z)\right]\end{aligned}$$

$$+ \quad [\langle x'|x\rangle - \langle y'|y\rangle] \cdot [(x'y)(x'z) + \tfrac{1}{2}(z'y)(z'z)]$$
$$+ \quad \langle x'|y'\rangle \cdot [(x'y)(y'z) + (y'y)(x'z)]$$

Damit erhält man das Orbital d_{yz} als Linearkombination der fünf d'-Orbitale im körperfesten Koordinatensystem (x',y',z') in der Form:

$$d_{yz} = \sqrt{3} \cdot d'_{z^2} \cdot (z'y)(z'z) \qquad (d\sigma)$$
$$\pm \quad d'_{xz} \cdot [(x'y)(z'z) + (z'y)(x'z)] \qquad (d\pi)$$
$$\pm \quad d'_{yz} \cdot [(y'y)(z'z) + (z'y)(y'z)] \qquad (d\bar{\pi})$$
$$+ 2 \cdot d'_{x^2-y^2} \cdot [(x'y)(x'z) + 1/2(z'y)(z'z)] \qquad (d\delta)$$
$$+ \quad d'_{xy} \cdot [(x'y)(y'z) + (y'y)(x'z)] \qquad (d\bar{\delta})$$

Das Vorzeichen der Orbitale (dπ) und (dπ̄) ist positiv zu wählen bei Definition der fünf d'-Orbitale in einem Rechtssystem, negativ in einem Linkssystem.

In ähnlicher Weise verfährt man mit den restlichen vier d-Orbitalen und gelangt so zu den folgenden Darstellungen:

$$d_{z^2} = \tfrac{1}{2} \cdot d'_{z^2} \cdot [3(z'z)^2 - 1] \qquad (d\sigma)$$
$$\pm \sqrt{3} \cdot d'_{xz} \cdot (x'z)(z'z) \qquad (d\pi)$$
$$\pm \sqrt{3} \cdot d'_{yz} \cdot (y'z)(z'z) \qquad (d\bar{\pi})$$
$$+ \tfrac{1}{2} \cdot \sqrt{3} \cdot d'_{x^2-y^2} \cdot [(x'z)^2 - (y'z)^2] \qquad (d\delta)$$
$$+ \sqrt{3} \cdot d'_{xy} \cdot (x'z)(y'z) \qquad (d\bar{\delta})$$

$$d_{xz} = \sqrt{3} \cdot d'_{z^2} \cdot (z'x)(z'z) \qquad (d\sigma)$$
$$\pm \quad d'_{xz} \cdot [(x'x)(z'z) + (z'x)(x'z)] \qquad (d\pi)$$
$$\pm \quad d'_{yz} \cdot [(y'x)(z'z) + (z'x)(y'z)] \qquad (d\bar{\pi})$$
$$+ 2 \cdot d'_{x^2-y^2} \cdot [(x'x)(x'z) + \tfrac{1}{2}(z'x)(z'z)] \qquad (d\delta)$$
$$+ \quad d'_{xy} \cdot [(x'x)(y'z) + (y'x)(x'z)] \qquad (d\bar{\delta})$$

$$d_{x^2-y^2} = \tfrac{1}{2}\cdot\sqrt{3}\cdot d'_{z^2}\cdot\left[(z'x)^2 - (z'y)^2\right] \quad (d\sigma)$$
$$\pm\ d'_{xz}\cdot\left[(x'x)(z'x) - (x'y)(z'y)\right] \quad (d\pi)$$
$$\pm\ d'_{yz}\cdot\left[(y'x)(z'x) - (y'y)(z'y)\right] \quad (d\bar{\pi})$$
$$+\ d'_{x^2-y^2}\cdot\left[(y'y)^2 - (y'x)^2 + \tfrac{1}{2}\cdot(z'y)^2 - (z\,x)^2\right] \quad (d\delta)$$
$$+\ d'_{xy}\cdot\left[(x'x)(y'x) - (x'y)(y'y)\right] \quad (d\bar{\delta})$$

$$d_{xy} = \sqrt{3}\cdot d'_{z^2}\cdot(z'x)(z'y) \quad (d\sigma)$$
$$\pm\ d'_{xz}\cdot\left[(x'x)(z'y) + (z'x)(x'y)\right] \quad (d\pi)$$
$$\pm\ d'_{yz}\cdot\left[(y'x)(z'y) + (z'x)(y'y)\right] \quad (d\bar{\pi})$$
$$+\ 2\cdot d'_{x^2-y^2}\cdot\left[(x'x)(x'y) + \tfrac{1}{2}(z'x)(z'y)\right] \quad (d\delta)$$
$$+\ d'_{xy}\cdot\left[(x'x)(y'y) + (y'x)(x'y)\right] \quad (d\bar{\delta})$$

In analoger Weise erhält man für die sieben f-Orbitale:

$$f_{5z^3-3zr^2} = \pm\ f'_{5z^3-3zr^2}\cdot\left[\tfrac{5}{2}(z'z)^3 - \tfrac{3}{2}(z'z)\right] \quad (f\sigma)$$
$$+\ \sqrt{2/3}\cdot f'_{5yz^2-yr^2}\cdot\left[\tfrac{15}{4}(y'z)(z'z)^2 - \tfrac{3}{4}(y'z)\right] \quad (f\bar{\pi})$$
$$\pm\ 1/\sqrt{15}\cdot f'_{zx^2-zy^2}\cdot\left[\tfrac{15}{2}(z'z)\left((z'z)^2 - 1\right)\right] \quad (f\delta)$$
$$+\ \sqrt{2/5}\cdot f'_{3yx^2-y^3}\cdot\left[-(y'z)\left(5(y'z)^2 - \tfrac{15}{4}\right.\right.$$
$$\left.\left. + \tfrac{15}{4}(z'z)^2\right)\right] \quad (f\bar{\varphi})$$

$$f_{5xz^2-xr^2} = \pm\ \sqrt{3/2}\cdot f'_{5z^3-3zr^2}\cdot\tfrac{1}{2}\left[5(z'x)(z'z)^2 - (z'x)\right] \quad (f\sigma)$$
$$+\ f'_{5xz^2-xr^2}\cdot\tfrac{1}{4}\left[5(x'x)(z'z)^2 - (x'x)\right.$$
$$\left. + 10(x'z)(z'x)(z'z)\right] \quad (f\pi)$$
$$+\ f'_{5yz^2-yr^2}\cdot\tfrac{1}{4}\left[5(y'x)(z'z)^2 - (y'x)\right.$$
$$\left. + 10(y'z)(z'x)(z'z)\right] \quad (f\bar{\pi})$$
$$\pm\ 1/\sqrt{10}\cdot f'_{zx^2-zy^2}\cdot\tfrac{5}{2}\left[(z'x)(z'z)^2 - (z'x)\right] \quad (f\delta)$$
$$\pm\ 1/\sqrt{10}\cdot f'_{xyz}\cdot\left[5(x'x)(y'z)(z'z)\right] \quad (f\bar{\delta})$$
$$+\ \sqrt{3/5}\cdot f'_{x^3-3xy^2}\cdot\tfrac{1}{4}\left[20(x'x)(x'z)^2 + 5(x'x)(z'z)^2\right.$$
$$\left. -5(x'x) + 10(x'z)(z'x)(z'z)\right] \quad (f\varphi)$$
$$+\ \sqrt{3/5}\cdot f'_{3yx^2-y^3}\cdot\tfrac{1}{4}\left[-20(y'x)(y'z)^2 - 5(y'x)(z'z)^2\right.$$
$$\left. + 5(y'x) - 10(y'z)(z'x)(z'z)\right] \quad (f\bar{\varphi})$$

$$
\begin{aligned}
f_{5yz^2-yr^2} = {} & \pm \sqrt{3/2}\cdot f'_{5z^3-3zr^2}\cdot\left[\tfrac{1}{2}(z'y)\left(5(z'z)^2-1\right)\right] && (f\sigma)\\
& + f'_{5xz^2-xr^2}\cdot\left[\tfrac{1}{4}(x'y)\left(5(z'z)^2-1\right)\right] && (f\pi)\\
& + f'_{5yz^2-yr^2}\cdot\left[\tfrac{1}{4}(y'y)\left(5(z'z)^2-1\right)\right.\\
& \qquad \left. + 10(z'y)(z'z)(y'z)\right] && (f\bar{\pi})\\
& \pm 1/\sqrt{10}\cdot f'_{zx^2-zy^2}\cdot\left[\tfrac{5}{2}(z'y)\left(3(z'z)^2-1\right)\right] && (f\delta)\\
& \pm 1/\sqrt{10}\cdot f'_{xyz}\cdot\left[5(x'y)(y'z)(z'z)\right] && (f\bar{\delta})\\
& + \sqrt{3/5}\cdot f'_{x^3-3xy^2}\cdot\left[\tfrac{5}{4}(x'y)\left((z'z)^2-1\right)\right] && (f\varphi)\\
& + \sqrt{3/5}\cdot f'_{3yx^2-y^3}\cdot\left[\tfrac{5}{4}(y'y)\left((1-(z'z)^2\right)\right.\\
& \qquad \left. - 4(y'y)(y'z)^2 - 2(y'z)(z'y)(z'z)\right] && (f\bar{\varphi})
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
f_{zx^2-zy^2} = {} & \pm \sqrt{15}\cdot f'_{5z^3-3zr^2}\cdot\left[\tfrac{1}{2}(z'z)\left((z'x)^2-(z'y)^2\right)\right] && (f\sigma)\\
& + \sqrt{10}\cdot f_{5xz^2-xr^2}\cdot\tfrac{1}{4}\left[(x'z)\left((z'x)^2-(z'y)^2\right)\right.\\
& \qquad \left. + 2(z'z)\left((x'x)(z'x)-(x'y)(z'y)\right)\right] && (f\pi)\\
& + \sqrt{10}\cdot f'_{5yz^2-yr^2}\cdot\tfrac{1}{4}\left[(y'z)\left((z'x)^2-(z'y)^2\right)\right.\\
& \qquad \left. + 2(z'z)\left((y'x)(z'x)-(y'y)(z'y)\right)\right] && (f\bar{\pi})\\
& \pm f'_{zx^2-zy^2}\cdot\left[(z'z)\left((x'x)^2-(x'y)^2+\tfrac{3}{2}(z'x)^2\right.\right.\\
& \qquad \left.\left. - \tfrac{3}{2}(z'y)^2\right) + 2(x'z)\left((x'x)(z'x)\right.\right.\\
& \qquad \left.\left. - (x'y)(z'y)\right)\right] && (f\delta)\\
& \pm f'_{xyz}\cdot\left[(x'z)\left((y'x)(z'x)-(y'y)(z'y)\right)\right.\\
& \qquad + (y'z)\left((x'x)(z'x)-(x'y)(z'y)\right)\\
& \qquad \left. + (z'z)\left((x'x)(y'x)-(x'y)(y'y)\right)\right] && (f\bar{\delta})\\
& + \sqrt{6}\cdot f'_{x^3-3xy^2}\cdot\left[(x'z)\left((x'x)^2-(x'y)^2+\tfrac{1}{4}(z'x)^2\right.\right.\\
& \qquad \left.\left. - \tfrac{1}{4}(z'y)^2\right) + \tfrac{1}{2}(z'z)\left((x'x)(z'x)\right.\right.\\
& \qquad \left.\left. - (x'y)(z'y)\right)\right] && (f\varphi)\\
& + \sqrt{6}\cdot f'_{3yx^2-y^3}\cdot\left[(y'z)\left((y'y)^2-(y'x)^2\right)+\tfrac{1}{4}(z'y)^2\right.\\
& \qquad - \tfrac{1}{4}(z'x)^2 + \tfrac{1}{2}(z'z)\left((y'y)(z'y)\right.\\
& \qquad \left.\left. - (y'x)(z'x)\right)\right] && (f\bar{\varphi})
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
f_{xyz} = {} & \pm \sqrt{15} \cdot f'_{5z^3-3zr^2} \cdot \left[2(z'x)(z'y)(z'z)\right] && (f\sigma)\\
& + \sqrt{10} \cdot f'_{5xz^2-xr^2} \cdot \left[(z'z)\left((x'x)(z'y)+(x'y)(z'x)\right)\right] && (f\pi)\\
& + \sqrt{10} \cdot f'_{5yz^2-yr^2} \cdot \left[-(y'z)\left((x'x)(x'y)+3(y'x)(y'y)\right)\right] && (f\bar{\pi})\\
& \pm \quad f'_{zx^2-zy^2} \cdot \left[(z'z)\left(4(x'x)(x'y)+6(z'x)(z'y)\right)\right] && (f\delta)\\
& \pm \quad f'_{xyz} \cdot \left[(y'z)\left((x'x)(z'y) + (x'y)(z'x)\right)\right.\\
& \qquad \left. + (z'z)\left((x'x)(y'y) + (x'y)(y'x)\right)\right] && (f\bar{\delta})\\
& + \sqrt{6} \cdot f'_{x^3-3xy^2} \cdot \left[(z'z)\left((x'x)(z'y)+(x'y)(z'x)\right)\right] && (f\varphi)\\
& + \sqrt{6} \cdot f'_{3yx^2-y^3} \cdot \left[(y'z)\left((x'x)(x'y)-(y'x)(y'y)\right)\right] && (f\bar{\varphi})
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
f_{x^3-3xy^2} = {} & \pm \sqrt{5/2} \cdot f'_{5z^3-3zr^2} \cdot \left[\tfrac{1}{2}(z'x)\left((z'x)^2 - 3(z'y)^2\right)\right] && (f\sigma)\\
& + \sqrt{5/3} \cdot f'_{5xz^2-xr^2} \cdot \left[\tfrac{3}{4}\left[(x'x)\left((z'x)^2 - (z'y)^2\right)\right.\right.\\
& \qquad \left.\left. - 2(x'y)(z'x)(z'y)\right]\right] && (f\pi)\\
& + \sqrt{5/3} \cdot f'_{5yz^2-yr^2} \cdot \left[\tfrac{3}{4}\left[(y'x)\left((z'x)^2 - (z'y)^2\right)\right.\right.\\
& \qquad \left.\left. - 2(y'y)(z'x)(z'y)\right]\right] && (f\bar{\pi})\\
& \pm 1/\sqrt{6} \cdot f'_{zx^2-zy^2} \cdot \left[\tfrac{3}{2}\left[2(x'x)^2(z'x) - 2(x'y)^2(z'x)\right.\right.\\
& \qquad - 4(x'x)(x'y)(z'y) + (z'x)^3\\
& \qquad \left.\left. - 3(z'x)(z'y)^2\right]\right] && (f\delta)\\
& \pm 1/\sqrt{6} \cdot f'_{xyz} \cdot \left[3\ (x'x)\left((y'x)(z'x) - (y'y)(z'y)\right)\right.\\
& \qquad \left. -3\ (x'y)\left((y'x)(z'y) + (y'y)(z'x)\right)\right] && (f\bar{\delta})\\
& + \quad f'_{x^3-3xy^2} \cdot \left[(x'x)^3 - 3(x'y)^2(x'x)\right.\\
& \qquad + \tfrac{3}{4}(x'x)(z'x)^2 - \tfrac{3}{4}(x'x)(z'y)^2\\
& \qquad \left. - \tfrac{3}{2}(x'y)(z'x)(z'y)\right] && (f\varphi)\\
& + \quad f'_{3yx^2-y^3} \cdot \left[-(y'x)^3 + 3(y'y)^2(y'x)\right.\\
& \qquad - \tfrac{3}{4}(y'x)(z'x)^2 + \tfrac{3}{4}(y'x)(z'y)^2\\
& \qquad \left. + \tfrac{3}{2}(y'y)(z'x)(z'y)\right] && (f\bar{\varphi})
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
f_{3yx^2-y^3} = {} & \pm \sqrt{5/2}\cdot f'_{5z^3-3zr^2}\cdot\left[\tfrac{1}{2}(z'y)\left(3(z'x)^2-(z'y)^2\right)\right] && (f\sigma)\\
& + \sqrt{5/3}\cdot f'_{5xz^2-xr^2}\cdot\left[\tfrac{3}{4}(x'y)\left((z'x)^2-(z'y)^2\right)\right.\\
& \qquad \left. + 2(x'x)(z'x)(z'y)\right] && (f\pi)\\
& + \sqrt{5/3}\cdot f'_{5yz^2-yr^2}\cdot\left[\tfrac{3}{4}(y'y)\left((z'x)^2-(z'y)^2\right)\right.\\
& \qquad \left. + 2(y'x)(z'x)(z'y)\right] && (f\bar{\pi})\\
& \pm 1/\sqrt{6}\cdot f'_{zx^2-zy^2}\cdot\left[\tfrac{3}{2}\left[2(z'y)\left((x'x)^2-(x'y)^2\right)\right.\right.\\
& \qquad + 4(x'x)(x'y)(z'x)\\
& \qquad \left.\left. + (z'y)\left(3(z'x)^2-(z'y)^2\right)\right]\right] && (f\delta)\\
& \pm 1/\sqrt{6}\cdot f'_{xyz}\cdot\left[3\,(x'y)\left((y'x)(z'x)-(y'y)(z'y)\right)\right.\\
& \qquad \left. + 3\,(x'x)\left((y'y)(z'x)+(y'x)(z'y)\right)\right] && (f\bar{\delta})\\
& + f'_{x^3-3xy^2}\cdot\left[(x'y)\left(3(x'x)^2-(x'y)^2\right)\right.\\
& \qquad + \tfrac{3}{4}(x'y)\left((z'x)^2-(z'y)^2\right)\\
& \qquad \left. + \tfrac{3}{2}(x'x)(z'x)(z'y)\right] && (f\varphi)\\
& + f'_{3yx^2-y^3}\cdot\left[(y'y)\left((y'y)^2-3(y'x)^2\right)\right.\\
& \qquad + \tfrac{3}{4}(y'y)\left((z'y)^2-(z'x)^2\right)\\
& \qquad \left. - \tfrac{3}{2}(y'x)(z'x)(z'y)\right] && (f\bar{\varphi})
\end{aligned}
$$

Die Darstellung der p-Orbitale ergibt sich sofort aus (52):

$$
\begin{aligned}
p_x &= \pm p'_z\,(z'x) + p'_x\,(x'x) + p'_y\,(y'x)\\
p_y &= \pm p'_z\,(z'y) + p'_x\,(x'y) + p'_y\,(y'y)\\
p_z &= \pm p'_z\,(z'z) + p'_x\,(x'z) + p'_y\,(y'z)\\
&\qquad (p\sigma) \qquad\quad (p\pi) \qquad\quad (p\bar{\pi})
\end{aligned}
$$

Die in den Linearkombinationen jeweils auftretenden Richtungskosinus beschreiben die Transformation von einem Koordinatensystem (x,y,z) in ein beliebig gedrehtes System (x',y',z'). Eine solche Transformation wird allgemein durch drei aufeinanderfolgende Drehungen um die Euler'schen Winkel φ, χ, ϑ erreicht [48].

1) Drehung um die z-Achse um einen Winkel φ. Diese Drehung überführt:

$$x \longrightarrow \xi$$
$$y \longrightarrow \eta$$
$$z \longrightarrow z$$

2) Drehung um die neue Achse ξ um einen Winkel ϑ solange, bis sich z mit z' deckt:

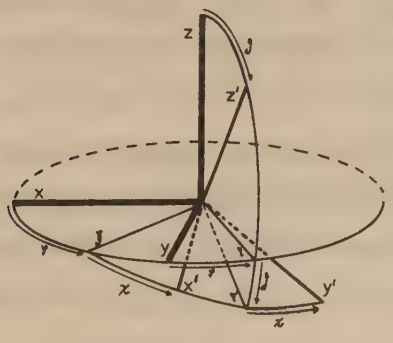
$$\xi \longrightarrow \xi$$
$$\eta \longrightarrow \eta'$$
$$z \longrightarrow z'$$

3) Drehung um die z'-Achse, bis (ξ,η',z') mit (x',y',z') zusammenfällt. Drehwinkel χ.

Die Gesamttransformation erfolgt somit nach dem Schema:

	x	y	z
x'	$\cos\chi\cos\varphi-\sin\chi\sin\varphi\cos\vartheta$	$\cos\chi\sin\varphi+\sin\chi\cos\varphi\cos\vartheta$	$\sin\chi\sin\vartheta$
y'	$-\cos\chi\sin\varphi\cos\vartheta-\sin\chi\cos\varphi$	$\cos\chi\cos\varphi\cos\vartheta-\sin\chi\sin\varphi$	$\cos\chi\sin\vartheta$
z'	$\sin\varphi\sin\vartheta$	$-\cos\varphi\sin\vartheta$	$\cos\vartheta$

Die folgende Abbildung verdeutlicht noch einmal die drei aufeinanderfolgenden Drehungen[48]:



Euler'sche Winkel

Die Koordinatensysteme der Orbitale der Atome A und B müssen die Bedingung erfüllen, daß die z'-Achsen in Richtung der Kernverbindungsachse weisen, während x'- und y'-Achsen parallel sein sollen. Damit bedeutet die Annahme $\chi=0$ keine unzulässige Beschränkung. Die Transformationsmatrix reduziert sich damit auf:

	x	y	z
x'	$\cos\varphi$	$\sin\varphi$	0
y'	$-\sin\varphi\cos\vartheta$	$\cos\varphi\cos\vartheta$	$\sin\vartheta$
z'	$\sin\varphi\sin\vartheta$	$-\cos\varphi\sin\vartheta$	$\cos\vartheta$

Für die Winkelfunktionen ergibt sich aus der Darstellung der Euler'schen Winkel:

$$\sin\vartheta = r_{xy}/R \qquad \sin\varphi = x/r_{xy}$$

$$\cos\vartheta = z/R \qquad \cos\varphi = y/r_{xy}$$

wobei r_{xy} die Projektion des Radiusvektors R in die xy-Ebene bedeutet.

Ersetzt man also die Richtungskosinus in den Darstellungen der einzelnen Orbitale durch die Euler'schen Winkel, so gelangt man zu der in Tab. 1 und Tab. 2 wiedergegebenen Transformationsmatrix T. Tab. 2 enthält als Erweiterung von Tab. 1 die Matrixelemente T(i,j) (i=10 - 16, j=10 - 16).

Die Überlappung zweier beliebiger Orbitale wird durch Multiplikation tabellierter Überlappungsintegrale [44,45] mit dem Produkt der zugehörigen Matrixelemente erhalten. Als Beispiel möge die Berechnung einer p_x/d_{xz}-Überlappung dienen:

$$S_{p_x/d_{xz}} = (T(3,2)\cdot T(6,5)) \cdot S_{pd_\sigma} + (T(3,3)\cdot T(6,6) + T(3,4)\cdot T(6,7)) \cdot S_{pd_\pi}$$

2.3.6 Die Hilfsfunktion $B_k(b)$

Da die Anwendung quantenchemischer Näherungsverfahren auf chemisch interessante Probleme überhaupt erst durch den Einsatz elektronischer Rechenanlagen möglich wurde, scheint es angebracht, an dieser Stelle kurz eine Schwierigkeit anzudeuten, die sich bei der Entwicklung der Hilfsfunktionen $B_k(b)$ ergeben kann.

$$B_k(b) = \int_{-1}^{+1} \exp(-bv)v^k dv = \frac{k!}{b^{k+1}}\left[\exp(b)\sum_{\nu=0}^{k}\frac{(-b)^\nu}{\nu!} - \exp(-b)\sum_{\nu=0}^{k}\frac{b^\nu}{\nu!}\right] \qquad (36)$$

Mathematisch gesehen bietet die Entwicklung dieser Funktion keine Schwierigkeit. Man erkennt aber sofort, daß in (36) große Terme entgegengesetzten Vorzeichens auftauchen, die sich in ungünstigen Fällen erst nach 10 oder mehr signifikanten Stellen unterscheiden. Wegen der auf eine bestimmte Stellenzahl begrenzten Wortlänge eines Computers führt dies natürlich zwangsläufig zu Fehlern, die sich um so stärker bemerkbar machen, je kleiner das Argument der zu entwickelnden Funktion ist. Ein nur wenig befriedigender Ausweg besteht darin, Zahlen in mehrfacher Wortlänge zu speichern.

Statt dessen hat Harris [49] vorgeschlagen, den Zusammenhang der $B_k(b)$ mit den modifizierten sphärischen Besselfunktionen auszunutzen und das Problem auf diese Weise zu umgehen. Der in [49] eingehend ausgearbeitete Formalismus erscheint zwar auf den ersten Blick sehr aufwendig, stellt aber den einfachsten Weg zu genauen B_k-Werten beliebiger Ordnung dar.

Tab. 1: Transformationsmatrix der s-, p- und d- Orbitale

s	1		σ	π	$\overline{\pi}$
		p_z	$\pm\cos\vartheta$	0	$\sin\vartheta$
		p_x	$\pm\sin\varphi\cdot\sin\vartheta$	$\cos\varphi$	$-\sin\varphi\cdot\cos\vartheta$
		p_y	$\mp\cos\varphi\cdot\sin\vartheta$	$\sin\varphi$	$\cos\varphi\cdot\cos\vartheta$

	σ	π	$\overline{\pi}$	δ	$\overline{\delta}$
d_{z^2}	$\frac{1}{2}(3\cos^2\vartheta-1)$	0	$\pm\frac{\sqrt{3}}{2}\sin 2\vartheta$	$-\frac{1}{2}\sqrt{3}\sin^2\vartheta$	0
d_{xz}	$\sqrt{3}\sin^2\vartheta\cdot\sin 2\varphi$	$\pm\cos 2\vartheta\cdot\cos\varphi$	$\mp\sin 2\vartheta\cdot\cos 2\varphi$	$\frac{1}{2}\sin 2\vartheta\cdot\sin 2\varphi$	$\cos\vartheta\cdot\sin\varphi$
d_{yz}	$-\sqrt{3}\cos^2\vartheta\cdot\sin 2\varphi$	$\pm\sin 2\vartheta\cdot\cos\varphi$	$\pm\cos 2\vartheta\cdot\cos 2\varphi$	$-\frac{1}{2}\cos^2\vartheta\cdot\sin 2\varphi$	$\sin\vartheta\cdot\sin\varphi$
$d_{x^2-y^2}$	$-\sqrt{3}\cos^2\vartheta\cdot\sin^2\varphi$	$\pm\sin 2\vartheta\cdot\sin\varphi$	$\pm\frac{1}{2}\cos 2\vartheta\cdot\sin 2\varphi$	$\cos^2\vartheta(1-\frac{1}{2}\sin^2\varphi)$	$-\sin 2\vartheta\cdot\cos\varphi$
d_{xy}	$-\sqrt{3}\sin^2\vartheta\cdot\sin^2\varphi$	$\mp\cos 2\vartheta\cdot\sin\varphi$	$-\frac{1}{2}\sin 2\vartheta\cdot\sin 2\varphi$	$\sin^2\vartheta(1-\frac{1}{2}\sin^2\varphi)$	$\cos 2\vartheta\cdot\cos\varphi$

	σ	π	$\overline{\pi}$	δ	$\overline{\delta}$	Φ	$\overline{\Phi}$
$f_{z(5z^2-3r^2)}$	$\pm\frac{1}{2}\cos\vartheta(5\cos^2\vartheta-3)$	0	$\frac{\sqrt{6}}{4}\sin\vartheta(3\cos^2\vartheta-1)$	$\pm\frac{\sqrt{15}}{2}\cos\vartheta(\cos^2\vartheta-1)$	0	0	$\frac{\sqrt{10}}{4}\sin\vartheta(\cos^2\vartheta-1)$
$f_{x(5z^2-r^2)}$	$\pm\frac{\sqrt{6}}{4}\sin\varphi\sin\vartheta\times$ $\times(5\cos^2\vartheta-1)$	$\frac{1}{4}\cos\varphi(5\cos^2\vartheta-1)$	$\frac{1}{4}\sin\varphi\cos\vartheta\times$ $\times(15\sin^2\vartheta-4)$	$\pm\sqrt{\frac{5}{8}}\sin\varphi\sin\vartheta\times$ $\times(3\cos^2\vartheta-1)$	$\pm\sqrt{\frac{5}{8}}\cos\varphi\sin2\vartheta$	$\frac{5}{12}\sqrt{15}\cos\varphi\times$ $\times(\cos^2\vartheta-1)$	$\frac{5}{12}\sqrt{15}\sin\varphi\cos\vartheta\times$ $\times(1-\cos^2\vartheta)$
$f_{y(5z^2-r^2)}$	$\pm\frac{\sqrt{6}}{4}\cos\varphi\sin\vartheta\times$ $\times(1-\cos^2\vartheta)$	$\frac{1}{4}\sin\varphi(5\cos^2\vartheta-1)$	$\frac{1}{4}\cos\varphi\cos\vartheta\times$ $\times(15\cos^2\vartheta-11)$	$\pm\sqrt{\frac{5}{8}}\cos\varphi\sin\vartheta\times$ $\times(1-3\cos^2\vartheta)$	$\pm\sqrt{\frac{5}{8}}\sin\varphi\sin2\vartheta$	$\frac{\sqrt{15}}{4}\sin\varphi\times$ $\times(\cos^2\vartheta-1)$	$\frac{\sqrt{15}}{4}\cos\varphi\cos\vartheta\times$ $\times(\cos^2\vartheta-1)$
$f_{z(x^2-y^2)}$	$\pm\frac{\sqrt{15}}{2}(-\sin\vartheta\times$ $\times\sin2\vartheta\cos2\varphi)$	$\sqrt{\frac{5}{8}}\sin2\vartheta\sin2\varphi$	$\sqrt{\frac{5}{8}}\cos2\varphi\sin\vartheta\times$ $\times(2-3\sin^2\vartheta)$	$\pm\cos2\varphi\cos\vartheta\times$ $\times(1-\frac{3}{2}\sin^2\vartheta)$	$\pm(-2\sin2\varphi\cos2\vartheta)$	$\sqrt{\frac{6}{4}}\sin2\vartheta\sin2\varphi$	$\frac{\sqrt{6}}{4}\cos2\varphi\sin\vartheta\times$ $\times(1+\cos^2\vartheta)$
f_{xyz}	$\pm\frac{\sqrt{15}}{4}(-\sin2\varphi\times$ $\times\sin2\vartheta\sin\vartheta)$	$\frac{\sqrt{10}}{4}(-\cos2\varphi\sin2\vartheta)$	$\frac{\sqrt{10}}{4}\sin2\varphi\sin\vartheta\times$ $\times(3\cos^2\vartheta-1)$	$\pm(\sin2\varphi\cos\vartheta-$ $\frac{3}{4}\sin2\varphi\sin2\vartheta\sin\vartheta)$	$\pm(\frac{1}{2}\cos2\varphi\cos2\vartheta)$	$\frac{\sqrt{6}}{4}(-\cos2\varphi\sin2\vartheta)$	$\frac{\sqrt{6}}{4}\sin2\varphi\sin\vartheta\times$ $\times(1+\cos^2\vartheta)$
$f_{x(x^2-3y^2)}$	$\pm\frac{\sqrt{10}}{4}\sin\varphi\sin^2\vartheta\times$ $\times(1-4\cos^2\vartheta)$	$\frac{\sqrt{15}}{4}\cos\varphi\sin^2\vartheta\times$ $\times(4\sin^2\vartheta-1)$	$\sqrt{\frac{15}{4}}\sin\varphi\sin^2\vartheta\cos\vartheta\times$ $\times(4\cos^2\vartheta-1)$	$\pm\sqrt{\frac{3}{2}}[\sin\varphi\sin\vartheta(\cos2\vartheta+$ $\frac{1}{2}\sin^2\vartheta+2\cos^2\vartheta\cos^2\vartheta)]$	$\pm\sqrt{\frac{6}{4}}\cos\varphi\sin2\vartheta\times$ $\times(1-4\sin^2\vartheta)$	$\cos\varphi(1-4\sin^2\vartheta)\times$ $\times(1-\frac{3}{4}\sin^2\vartheta)$	$\sin\varphi\cos\vartheta(1-4\cos^2\varphi)\times$ $\times(1-\frac{1}{4}\sin^2\vartheta)$
$f_{y(3x^2-y^2)}$	$\pm\frac{\sqrt{10}}{4}\cos\varphi\sin^2\vartheta\times$ $\times(1-4\sin^2\varphi)$	$\sqrt{\frac{15}{4}}\sin\varphi\sin\vartheta\times$ $\times(\sin^2\varphi-3\cos^2\varphi\sin\vartheta)$	$\sqrt{\frac{15}{2}}\cos\varphi\sin\vartheta\sin2\vartheta\times$ $\times(4\sin^2\varphi-1)$	$\pm\sqrt{\frac{6}{8}}\cos\varphi\sin\vartheta\times$ $\times(\sin^2\vartheta-2)(1-4\sin^2\varphi)$	$\pm\sqrt{\frac{6}{4}}\sin\varphi\sin2\vartheta\times$ $\times(4\cos^2\varphi-1)$	$\frac{1}{4}\sin\varphi(1-4\cos^2\varphi)\times$ $\times(3\sin^2\vartheta-4)$	$\frac{1}{4}\cos\varphi\cos\vartheta(4-\sin^2\vartheta)\times$ $\times(1-4\sin^2\varphi)$

Tab.2: Transformationsmatrix für f-Orbitale

2.4 Literatur

1 L. Goodman, A. Konstam und L.H. Sommer
J. Amer. Chem. Soc. 87, 1012 (1965)

2 L. Goodman und R.W. Taft
J. Amer. Chem. Soc. 87, 4385 (1965)

3 A.G. Brook, D.G. Anderson, J.M. Duff, P.F. Jones und D.M. Mac Rae
J. Amer. Chem. Soc. 90, 1076 (1968)

4 K.A.R. Mitchell
Chem. Rev. 69, 157 (1969)

5 E.W. Randall, J.J. Ellner und J.J. Zuckerman
J. Amer. Chem. Soc. 88, 622 (1966)

6 E.W. Randall und J.J. Zuckerman
Chem. Commun. 732 (1966)

7 G. Di Lonardo und C. Zauli
J. Chem. Soc. (A) 1305 (1969)

8 C.G. Pitt
Chem. Commun. 816 (1971)

9 A. Rauk, S. Wolfe und I.G. Csizmadia
Canad. J. Chem. 47, 113 (1969)
(Diese Arbeit enthält eine ausführliche Literatur=übersicht)

10 G. Klopman
Fortschr. Chem. Forschg. 15, 445 (1970)

11 W. Kolos und L. Wolniewicz
J. Chem. Phys. 41, 3674 (1964)
ibid. 49, 404 (1968)

12 D.R. Bates: 'Quantum Theory, Vol. I Elements'
Academic Press, New York and London, 1961

13 L.I. Schiff: 'Quantum Mechanics'
McGraw-Hill Book Co., New York, 1955

14 G.W. Kellner
Z. Physik 44, 91 (1927)

15 E.A. Hylleraas
Z. Physik 48, 469 (1928)
ibid. 54, 347 (1929)

16 J.C. Slater
Phys. Rev. 34, 1293 (1929)

17 C.C.J. Roothaan
Rev. Mod. Phys. 23, 69 (1951)

18 P.O. Löwdin
Advan. Chem. Phys. 2, 207 (1959)

19 A. Streitwieser:
'Molecular Orbital Theory for Organic Chemists'
Wiley, New York 1961

20 E. Heilbronner und H. Bock:
'Das HMO-Modell und seine Anwendung', Bd. I
1. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1968

21 R.G. Parr:
'Quantum Theory of Molecular Electronic Structure'
Benjamin, New York and Amsterdam, 1963

22 R. Hoffmann
J. Chem. Phys. 39, 1397 (1963)

23 J.A. Pople, D.P. Santry und G.A. Segal
J. Chem. Phys. 43, S129 (1965)

24 J.A. Pople, G.A. Segal
J. Chem. Phys. 43, S136 (1965)

25 J.A. Pople und G.A. Segal
J. Chem. Phys. 44, 3289 (1966)

26 D.P. Santry und G.A. Segal
J. Chem. Phys. 47, 158 (1967)

27 J.A. Pople, D.L. Beveridge und P.A. Dobosh
J. Chem. Phys. 47, 2026 (1967)

28 J.A. Pople und D.L. Beveridge:
'Approximate Molecular Orbital Theory', 1. Aufl.
McGraw-Hill, New York 1970

29 J.A. Pople, D.L. Beveridge und P.A. Dobosh
J. Amer. Chem. Soc. 90, 4201 (1968)

30 M.J.S. Dewar und E. Haselbach
J. Amer. Chem. Soc. 92, 590 (1970)

N. Bodor, M.J.S. Dewar, A. Harget und E. Haselbach
J. Amer. Chem. Soc. 92, 3854 (1970)

N. Bodor und M.J.S. Dewar
J. Amer. Chem. Soc. 92, 4270 (1970)

N. Bodor, M.J.S. Dewar und S.D. Worley
J. Amer. Chem. Soc. 92, 19 (1970)

31 J. Del Bene und H.H. Jaffé .
J. Chem. Phys. 48, 1807, 4050 (1968)
ibid. 49, 1221 (1968)
ibid. 50, 563, 1126 (1969)

32 W. Kutzelnigg, G. Del Re und G. Berthier
Fortschr. Chem. Forschg. 22 (1971)

33 R.G. Parr
J. Chem. Phys. 20, 239 (1952)

34 J.C. Slater
Phys. Rev. 36, 57 (1930)

C. Zener
Phys. Rev. 36, 51 (1930)

35 R. Pariser und R.G. Parr
J. Chem. Phys. 21, 767 (1953)

36 I.N. Sneddon:
'Spezielle Funktionen der Mathematischen Physik'
BI-Taschenbücher

37 I. Bronstein und K. Semendjajew:
'Taschenbuch der Mathematik', 3. Aufl. 1962

38 H. Eyring, J. Walter und G.E. Kimball:
'Quantum Chemistry'
J. Wiley and Sons Inc., New York 1964

39 J.D. Jackson:
'Classical Electrodynamics'
J. Wiley and Sons Inc., New York 1965

40 J. Miller, J.M. Gerhauser und F.A. Matsen:
'Quantum Chemistry Integrals and Tables' (1959)

41 Ryshik-Gradstein:
'Integraltafeln', Berlin 1957

42 K. Ohno
Theoret. Chim. Acta 2, 219 (1964)

43 K. Nishimoto und N. Mataga
Z. Physik. Chemie 12, 335 (1957)
ibid. 13, 140 (1957)

44 R.S. Mulliken, C.A. Rieke, D. Orloff und H. Orloff
J. Chem. Phys. 17, 1248 (1949)

45 A. Lofthus
Molec. Phys. 5, 105 (1962)

46 L. Pauling:
'The Nature of the Chemical Bond', 3. Aufl.
Cornell Univ. Press, Ithaca (1960)

47 J.C. Eisenstein
J. Chem. Phys. 25, 142 (1956)

48 W. Weizel:
'Lehrbuch der Theoretischen Physik I'
Springer Verlag Berlin, 1955

49 F.E. Harris:
'Computational Methods of Quantum Chemistry'
Lecture Notes of the 1967 Summer Institute in
Quantum Chemistry, Solid State Physics and
Quantum Biology

3. Rechnungen

Der Schwerpunkt der Rechnungen liegt bei den mit Hilfe des CNDO/2-Verfahrens gewonnenen Ergebnissen. Zum Vergleich wurden gelegentlich die Resultate von INDO- und MINDO-Rechnungen hinzugezogen.

Die Rechenprogramme stellen mehr oder minder stark modifizierte Versionen der ursprünglichen Programme dar, wie sie vom Quantum Chemistry Program Exchange unter den Bezeichnungen QCPE 91 (CNDO/2), QCPE 137 (MINDO/1) und QCPE 141 (INDO) bezogen werden können.

Die Koordinaten der Atome aller gerechneten Moleküle wurden mit Hilfe der Programme PROXYZ (QCPE 94) und MBLD (QCPE 135) ermittelt.

Die Ergebnisse der Rechnungen sind zur Veröffentlichung vorgesehen. Die folgenden Kapitel sind daher bereits in Publikationsform abgefaßt, d.h. jedes Kapitel verfügt über sein eigenes abgeschlossenes Literaturverzeichnis.

Die Rechnungen wurden durchgeführt auf der IBM 360/91 des Max-Planck-Instituts für Plasmaphysik in München-Garching und auf der TR 440 des Leibniz-Rechenzentrums der Technischen Universität München.

3.1

IONISIERUNGS- UND ANREGUNGSENERGIEN METHYL- UND FLUOR-SUBSTITUIERTER BORAZINE +

Zusammenfassung: Die Photoelektronen(PE)-Spektren und Gasphasen-Vakuum-UV-Spektren von Borazinen $(XBNY)_3$ mit X = H, CH_3, F, Cl und Y = H, CH_3 werden diskutiert. Modifizierte CNDO-CI-Rechnungen mit neuen Bor- und Fluorparametern liefern - soweit experimentell nachprüfbar - befriedigende Voraussagen nicht nur der Orbitalreihenfolgen und der photoelektronenspektroskopischen Ionisierungsenergien, sondern auch der Substituenteneffekte auf die UV-Anregungsenergien.

Photoelektronenspektroskopische Argumente[1,2] fordern für Borazin eine gegenüber zahlreichen 'Extended Hückel'-[3,4], CNDO-[2, 5-7] und INDO-Rechnungen[8] abweichende Orbitalreihenfolge, die durch eine jüngst publizierte ab initio-Rechnung[9] gestützt werden. Während die semiempirischen Modelle durchwegs ein σ- über dem höchsten besetzten π-Niveau voraussagen, sprechen Störungsbetrachtungen und eine Analyse der Schwingungsfeinstrukturen der ersten Banden[1,2,7] für die umgekehrte Reihenfolge. Weitere Orbitalvertauschungen sowie teils beträchtliche Abweichungen der berechneten von den gemessenen Ionisierungsenergien betreffen die tieferliegenden Energieniveaus. Auch die PE-Spektren von B-Trimethyl-, N-Trimethyl- und B-Trifluorborazin konnten mit INDO-, CNDO-[2,6,7] und Mulliken-Wolfsberg-Helmholz-Rechnungen[4] nicht befriedigend interpretiert werden.

Von den Elektronenspektren der Borazine war bisher nur der langwellige Teil bekannt[10-12]. Die Anregungsenergien des unsubstituierten Borazins waren vorwiegend Gegenstand reiner π-Modellbetrachtungen[13-19] sowie einer CNDO/1-[6] und einer ab initio-Rechnung[9]. Bei den Derivaten liegen lediglich für B- und N-Trimethylborazin CNDO/1-Rechnungen vor[6].

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Aufnahme und Interpretation der PE- und Vakuum-UV-Spektren von Borazin und seinen Derivaten. Mit einem modifizierten CNDO-CI-Rechenverfahren[20] und neuen Bor- und Fluor-Parametern[21] sollte versucht werden, sowohl die PE-spektroskopischen Ionisierungsenergien als auch die UV-Anregungsenergien zu berechnen.

CNDO-CI-RECHENVERFAHREN

Das von Del Bene und Jaffé[20] modifizierte CNDO-CI-Rechenverfahren liefert - wie Untersuchungen an verschiedenen π-Systemen zeigen[21] - Orbitalenergien mit der Qualität des für Bor und Fluor nicht parametrisierten MINDO/2-Verfahrens[22]. Darüberhinaus gelingt es mit dieser Methode, UV-spektroskopische Anregungsenergien wiederzugeben.

Von der ursprünglichen Version von Pople[23] unterscheidet sich das modifizierte CNDO-CI-Modell durch veränderte Einzentren-Elektronenabstoßungsintegrale ($\gamma_{\mu\mu}$), Zweizentren-Resonanzintegrale ($\beta^{\circ}_{A,B}$) sowie durch eine reduzierte π-Überlappung (k_{π}):

$$\beta_{\mu,\nu} = \frac{1}{2}\cdot k\cdot(\beta^{\circ}_{A} + \beta^{\circ}_{B})\cdot S_{\mu\nu} \qquad (k_{\sigma} = 1.0\ ,\quad k_{\pi} = 0.585) \qquad (1)$$

Der Faktor k_{π} führt z.B. zu einer Herabsetzung der im CNDO/2-Modell nach Pople übertriebenen Aufspaltung der Benzol-π-Orbitale e_{1g} und a_{2u} von 9.5 eV auf 4.7 eV. Für die Zweizentren-Elektronenabstoßungsintegrale $\gamma_{\mu\nu}$ verwendeten wir die Ohno-Beziehung (2) [24]:

$$\gamma_{\mu\nu} = \frac{14.3997}{\sqrt{r^{2}_{AB} + \left[\frac{28.7994}{\gamma_{\mu\mu} + \gamma_{\nu\nu}}\right]^{2}}} \qquad (eV) \qquad (2)$$

Die bislang für das modifizierte CNDO-CI-Rechenverfahren unbekannten β°_{A}- und $\gamma_{\mu\mu}$-Parameter für Bor und Fluor ermittelten wir durch Justierung an Borazin und Fluor-substituierten π-Systemen[21]. Als geeignete Parameter zur Berechnung von Ionisierungs- und Anregungsenergien erwiesen sich:

$$\begin{aligned} \beta^{\circ}_{B} &= -7.00\ eV & \gamma_{BB} &= 8.30\ eV \\ \beta^{\circ}_{F} &= -35.00\ eV & \gamma_{FF} &= 18.00\ eV \end{aligned} \qquad (3)$$

Die Kohlenstoff-, Stickstoff- und Wasserstoff-Parameter wurden aus [20], die (I+A)/2-Werte für Bor und Fluor aus[23] übernommen. Im Anschluß an die SCF-Rechnung für den Grundzustand erfolgte eine CI-Rechnung unter Berücksichtigung der 30 energetisch niedrigsten, einfach angeregten Singulett-Konfigurationen.

Als Strukturparameter für Borazin und seine Derivate dienten die von Davies[5] CNDO/2-minimisierten Borazin-Bindungslängen BN = 1.4565 Å, BH = 1.198 Å und NH = 1.063 Å. Der BC-Abstand (1.56 Å) wurde von Trimethylboran[25], der BF-Abstand (1.31 Å) von Bortrifluorid[25], der NC-Abstand (1.47 Å) von Trimethylamin[25] übernommen. Alle Bindungswinkel wurden gleich 120° gesetzt, die der gestaffelten Methylgruppen (CH = 1.09 Å) gleich 109.5°.

PE-SPEKTREN

Die PE-Spektren von Borazin und den hier untersuchten Methyl- und Halogen-Derivaten sind in Abb. 1 dargestellt. Die zugehörigen Ionisierungsenergien sind in Abb. 2 sowie Tab. 1 mit berechneten Orbitalenergien verglichen. Hierbei wurde stets die Gültigkeit von Koopmans' Theorem[26] vorausgesetzt.

Borazin

Das PE-Spektrum von Borazin ist von Lloyd und Lynaugh[2] sowie von Bock und Fuß[1] auf Grund von Schwingungsfeinstrukturen, Symmetrie- und Störungsargumenten zugeordnet worden. Eine ab-initio-Rechnung von Peyerimhoff und Buenker[9] sichert diese Zuordnung. Die mit neuen Bor-Parametern durchgeführte CNDO-

Rechnung kommt zu vergleichbaren Resultaten, wie die Gegenüberstellung mit experimentellen Ionisierungsenergien und ab-initio-Eigenwerten in Abb. 2 zeigt. Wie ersichtlich, führt eine Nullpunktsverschiebung von -2 eV sogar zu einer befriedigenden numerischen Korrespondenz. Aus diesem Grunde sind alle Werte für die Borazinderivate (Tab. 1) mit einer solchen Korrektur versehen.

Das für Bor neu parametrisierte Modell liefert für Borazin eine π-Aufspaltung von 2.7 eV (ab-initio: 2.91 eV, experimentell: 2.74 eV), die gegenüber Benzol (experimentell[1,27]: 3.1 eV) deutlich erniedrigt erscheint. Ursache dieser verringerten Aufspaltung ist eine reduzierte BN-π-Wechselwirkung. Dies zeigen auch die $H_{\mu\nu}(\pi)$-Werte β_{BN} = -2.08 eV und β_{CC} = -2.43 eV aus der Hamiltonmatrix, die der empirischen Korrektur[16,17] $\beta_{BN} \approx 0.85 \cdot \beta_{CC}$ im PPP-Verfahren entsprechen. Im Vergleich hierzu hatten alle bisherigen CNDO- und INDO-Rechnungen mit Parametrisierung nach Pople für Borazin π-Aufspaltungen >7 eV, für Benzol >9 eV ergeben, während im 'Extended Hückel'-Modell bei gleichfalls falscher Orbitalreihenfolge die zu geringe π-Niveaudifferenz von 0.8 eV resultiert[28]. Nach dem modifizierten CNDO-Verfahren ist des weiteren das oberste besetzte Molekülorbital vom π-Typ. Dieses Ergebnis steht im Gegensatz zu anderen Rechnungen, läßt sich jedoch experimentell insbesondere durch Störungsargumente aus dem Vergleich mit Benzol[1] und den nachfolgend näher erläuterten Substituenteneffekten[1,7] belegen. Als Grundlage für die weitere Diskussion sind daher in Abb. 3 die CNDO-Orbitaldiagramme der höchsten besetzten Molekülorbitale abgebildet.

Methyl- und Fluor-Substituenteneffekte

Aus den Orbitaldiagrammen (Abb. 3) lassen sich bereits die Substituenteneffekte auf die einzelnen Energieniveaus voraussehen. Die Orbitale $1e''(\pi)$, $1a_2'(\pi)$ und $1a_2'$ haben bei Borazin an N-Zentren größere Koeffizienten als an B-Zentren (Abb. 3). Daher ist für diese Orbitale bei N-Methylierung eine stärkere Anhebung als bei B-Methylierung zu erwarten. Umgekehrt sollte bei dem σ-Niveau 4e' der Substituenteneffekt bei B-Methylierung denjenigen bei N-Methylierung übertreffen, da die 4e'-Orbitale größere BH-bindende als NH-bindende Beiträge enthalten (Abb. 3). B-Fluorierung sollte zu einer Absenkung von $1e''(\pi)$, $1a_2'(\pi)$ und 4e' führen. Zusätzliche N-Methylierung muß dieser entgegenwirken.

Eine Gegenüberstellung der mit dem modifizierten CNDO-Rechenverfahren gewonnenen Orbitalenergien und der gemessenen Ionisierungsenergien substituierter Borazine enthält Tab. 1, die Änderungen der Energieniveaus relativ zu denen des Borazins veranschaulicht Abb. 4.

Die Rechnungen bestätigen - wie ein Blick auf Abb. 4 zeigt - die geschilderten qualitativen Erwartungen. Quantitativ lassen sich die berechneten Substituenteneffekte jedoch nicht ohne weiteres auf die PE-Spektren (Abb. 1) übertragen. So liegen bei Borazin und seinem B-Trimethyl-Derivat die berechneten obersten e'-Niveaus bezogen auf die experimentellen IE_v-Werte offensichtlich um etwa 0.8 eV zu hoch. Andererseits ist bei B-Methylierung die Anhebung des $1e''(\pi)$-Niveaus, dem jeweils die erste PE-Bande entspricht, bis zu 0.5 eV zu klein. Die Berücksichtigung derartiger Korrekturen würde bei B-Trimethylborazin für die experimentell gesicherte Sequenz $2e''(\pi)/6e'$ sorgen. Nimmt man

eine zu geringe Anhebung auch für das zweite π-Niveau $1a_2''$ an, so ergibt sich für die obersten besetzten Molekülorbitale bei Hexamethyl- und N-Trimethylborazin die Sequenz $e''(\pi)/a_2''(\pi)/e'$. Lloyd und Lynaugh[7] schließen eine derartige Zuordnung ebenfalls nicht aus. Nach den vorliegenden Ergebnissen ist jedoch eine eindeutige Entscheidung zugunsten einer Zuordnung nicht möglich, da weitere Abweichungen durch Fehlergrenzen von Koopmans' Theorem sowie eine gewisse Willkür bei der Ablesung der IE_v-Werte unsymmetrischer Banden bedingt sein können. Im B-Trifluorborazin bewirkt die induktive Akzeptoreigenschaft des Fluors eine stärkere Stabilisierung des σ-Orbitals gegenüber den beiden π-Orbitalen, wodurch sich im Gegensatz zu Borazin die Sequenz $2e''(\pi)/2a_2''(\pi)/6e'$ (vgl. Abb. 4 sowie Abb. 2 und Tab. 1) ergibt.

Ein Vergleich des berechneten Energieniveauschemas (Abb. 4) mit dem PE-Spektrum (Abb. 1) von B-Trifluorborazin zeigt, daß dessen Intensitätsmuster im Bereich zwischen 13 und 15 eV nicht voll reproduziert wird. Ein Kompromiß zwischen den von Lloyd und Lynaugh[2] vorgebrachten Argumenten und den hier erhaltenen Rechenergebnissen liegt in einer 6e'-Zuordnung der dritten und einer $2a_2''/5e'$-Zuordnung der vierten PE-Bande. Zusätzliche Ionisierungen im Bereich >15 eV sind eng beieinanderliegenden, weitgehend lokalisierten $e''(\pi)$- und e'-Fluororbitalen zuzuschreiben. Hingewiesen sei darauf, daß die Anhebung der einzelnen Energieniveaus bei N-Methylierung von B-Trifluorborazin und von B-Trimethylborazin weitgehend übereinstimmen.

Insgesamt erweisen sich die Rechnungen als wertvolle Hilfe, mit der unter Berücksichtigung von Bandenzahl, Bandenintensität,

Schwingungsfeinstruktur und Störungsargumenten eine weitgehende Zuordnung der PE-Spektren gelingt. Entsprechende Vorschläge sind in Tab. 1 gegeben.

Von den aufgelösten Schwingungsfeinstrukturen seien hier wegen ihrer Bedeutung nur die ersten Banden diskutiert, die in Tab. 2 den Raman-A_1'-Schwingungen vergleichbarer Frequenz gegenübergestellt sind.

In allen Fällen handelt es sich um diejenige totalsymmetrische Ringschwingung, bei der die Auslenkung der B-Atome größer ist als die der N-Atome[31,33] und bei der sich B und N bemerkenswerterweise in Phase bewegen. Bei den B-substituierten Derivaten erscheint sie durch Kopplung mit ν-BX höherfrequent. Die dadurch noch entstehende niederfrequente Schwingung (bei der die BX-Bindungslänge erhalten bleibt) ist es wohl, die in B-Trifluorborazin mit 500 cm^{-1} gerade noch zu erkennen ist. Das Auftreten dieser Ringschwingung spricht in analoger Weise wie bei Borazin dafür, daß die erste Bande einer Ionisierung aus dem obersten besetzten e''(π)-Orbital und nicht dem obersten besetzten, nicht ringbindenden e'-Orbital entspricht. Die Entartung wird bei allen Derivaten durch Jahn-Teller-Schultern bewiesen. Der π-Typ des obersten besetzten Niveaus folgt für Hexamethylborazin auch aus UV-Messungen von CT-Komplexen mit Akzeptoren wie TCNE, Pikrinsäure u.a.[32,34]. Nach der Art der Extrapolation[35,36] kann die daraus gewonnene Ionisierungsenergie von 8.5 eV[32], die mit dem ersten PE-Maximum übereinstimmt, nur zu einem π-Orbital gehören.

Abschließend seien die Ergebnisse der modifizierten CNDO-Rechnung hinsichtlich der π-Delokalisation über den BN-Ring

betrachtet. Ein Maß dafür ist in erster Näherung die Energiedifferenz zwischen den beiden besetzten π-Niveaus e'' und a_2'''. Relativ zu Benzol (ΔIE_π = 3.1 eV)[1] ist diese in Borazin und vor allem in seinen Derivaten deutlich erniedrigt (Tab. 3).

Hervorzuheben ist die gute Übereinstimmung zwischen den spektroskopischen und den berechneten Werten. Die π-Delokalisation muß nach gängigen Vorstellungen durch B-Alkylierung vermindert werden, während B-Halogenierung oder N-Alkylierung den Bindungsausgleich fördern sollte. Die Werte der Tab. 3 spiegeln diese Effekte deutlich wieder und bestätigen damit erneut die Zuordnung. Ein weiteres Kriterium für π-Delokalisation ist das Verhältnis $\sum_{\mu=N} c_\mu^2 : \sum_{\mu=B} c_\mu^2$ für die einzelnen π-Orbitale. Bei Benzol beträgt es 1:1, für Borazin läßt sich aus Störungsargumenten 2:1 (le'') abschätzen[1]. Das modifizierte CNDO-Verfahren liefert bei Borazin die möglicherweise zu großen Verhältnisse 9:1 (le'') und 3:1 ($1a_2'$'').

UV-SPEKTREN

Bisher waren von Borazin sowie Methyl- und Fluorderivaten nur Lösungsspektren bekannt[10], die bei 58000 cm^{-1} enden. Bis zu dieser Grenze sind jedoch - abgesehen von N-Trimethyl- und Hexamethylborazin - nur die 'Vorbanden'zu sehen, bei B-Trifluorborazin[12] nicht einmal diese. Deshalb erschien es sinnvoll, den bekannten Messungen die Gasphasen-UV-Spektren hinzuzufügen (Abb. 5). Die Zahlenwerte sind in Tab. 4 den Anregungsenergien und Oszillatorstärken aus CNDO-CI-Rechnungen

unter Einschluß der 30 energetisch niedrigsten, einfach angeregten Singulettkonfigurationen gegenübergestellt.

Die Spektren von Borazin und seinen methylierten Derivaten gleichen sich in ihrem langwelligen Teil. Bis 65000 cm^{-1} erscheint nur ein intensives Maximum, dem jeweils zwei schwächere Schultern vorgelagert sind. Die erste davon zeigt bei Borazin und seinem N-Trimethyl-Derivat Schwingungsprogressionen, die auf Anregung der A_1'-Ringschwingung ν_3 zurückzuführen sind. Im UV-Spektrum von B-Trichlorborazin findet sich im Bereich <65000 cm^{-1} ebenfalls nur eine intensive Bande, deren beide längerwellige Schultern kaum noch zu erkennen sind. Die UV-Spektren von B-Trifluorborazin und seinem N-Trimethyl-Derivat weichen beträchtlich ab.

Roothaan und Mulliken[13] haben schon 1948 betont, daß zwischen den UV-Spektren von Benzol und Borazin eine eins-zu-eins-Beziehung bestehen sollte: Den $^1B_{2u}$-, $^1B_{1u}$- und $^1E_{1u}$-Zuständen von Benzol (D_{6h}) entsprechen die $^1A_2'$-, $^1A_1'$- und $^1E'$-Zustände von Borazin und D_{3h}-substituierten Derivaten. Unter anderem lassen sich folgende spektroskopische Beobachtungen bei einer Benzol-analogen Zuordnung der ersten drei Borazin-Elektronenübergänge zwanglos deuten: Mit zunehmendem Unterschied der Coulomb-Integrale oder Kernladungen von B und N sollten sich die unbesetzten von den besetzten π-Niveaus entfernen, d.h. der Schwerpunkt der $^1A_2'$-, $^1A_1'$- und $^1E'$-Banden von Borazin sollte gegenüber dem Schwerpunkt der entsprechenden Benzolbanden nach kürzeren Wellenlängen verschoben sein. Das ist tatsächlich der Fall: Man findet bei Borazin etwa 58800 cm^{-1} gegenüber etwa 50000 cm^{-1} bei Benzol. Zugleich sagt die Rechnung ein Zusammen-

rücken der drei Banden voraus, das auch beobachtet wird.

Die erste Bande von N-Trimethylborazin zeigt eine ähnliche Struktur wie die von Borazin. Hier konnte durch Deuteriummarkierung an Bor gezeigt werden, daß BH-Streck- und BH-Deformationsschwingungen nicht angeregt werden. Daraus ist zu schließen, daß BH-bindende oder -antibindende Orbitale am ersten elektronischen Übergang nicht beteiligt sind. Vielmehr legt das Auftreten der Ringschwingung ν_3 in Analogie zum Benzol die Annahme eines $\pi \rightarrow \pi^*$-Überganges nahe, der die Ringbindungen schwächt.

Die Intensität der 62000 cm^{-1}-Bande ($^1E'$) von Borazin stimmt mit derjenigen der $^1E_{1u}$-Bande von Benzol bei 54500 cm^{-1} gut überein. Die beiden vorangehenden Schultern ($^1A_2'$ und $^1A_1'$) erscheinen intensiver als die entsprechenden Benzol-Banden ($^1B_{2u}$ und $^1B_{1u}$), da sie bei Borazin dem Fuß der elektronisch erlaubten $^1E'$-Absorption überlagert sind. Zusätzlich kann der elektronisch verbotene $^1A_1' \rightarrow {}^1A_2'$-Übergang durch Kopplung mit E'-Schwingungen Intensität gewinnen.

Die CNDO-CI-Rechnungen (Tab. 4) bestätigen die Benzol-analoge Zuordnung der drei ersten Borazin-Absorptionen und reproduzieren darüberhinaus alle Substituenteneffekte.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft förderte die Untersuchungen im Rahmen der Schwerpunktprogramme 'Theoretische Chemie' und 'Vakuum-UV-Spektroskopie'. Die Rechnungen wurden an der IBM 360/91 des Max-Planck-Instituts für Plasmaphysik (München-Garching) durchgeführt.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Darstellung der Borazine folgte bekannten Vorschriften[37]. Die Präparate wurden durch Umkondensation oder Sublimation gereinigt. Als Reinheitskriterium diente neben ^{1}H- und ^{11}B-NMR der Schmelzpunkt oder der Dampfdruck. Borazin und die Halogen-Derivate wurden bei tiefer Temperatur aufbewahrt.

N-Trimethyl-B-d_3-Borazin wurde aus N-Trimethylborazin durch wiederholten H-D-Austausch mit D_2 analog [38] dargestellt. Nach der zwölften Umsetzung von etwa 150 Torr Substanz mit jeweils 600 Torr D_2 bei 250°C war der B-H-Gehalt, nach dem IR-Spektrum zu urteilen, unter 3 v.H. gesunken.

Die Vakuum-UV-Spektren wurden mit einem Zweistrahl-Spektrographen McPherson 225 mit einer Wasserstoffentladungslampe nach Hinteregger gemessen.

Die Aufnahme der PE-Spektren erfolgte mit einem Photoelektronen-Spektrometer Perkin Elmer PS 16. Hierzu wurden im Vakuum abgeschmolzene Ampullen am Meßgerät im Vakuum geöffnet. Als Substanzvorrat diente die kondensierte Phase, die gasförmigen Proben gelangten über ein Druckregulierventil direkt in den Ionisationsraum. Alle PE-Spektren wurden in gesonderten Aufnahmen mit Argon geeicht.

TABELLEN

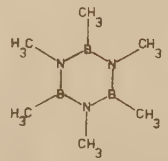
Tab. 1 CNDO-Orbitalenergien ε(eV) und vertikale PE-Ionisierungsenergien IE_v(eV) substituierter Borazine (bis 21 eV)

Tab. 2 Schwingungsstruktur $\nu''(cm^{-1})$ der ersten PE-Bande von Borazinen und Ramanschwingungen $\nu'(cm^{-1})$ der Symmetrie A_1'

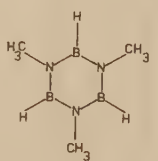
Tab. 3 Experimentelle und nach dem modifizierten CNDO-Modell berechnete Energiedifferenzen zwischen den $e''(\pi)$- und $a_2''(\pi)$-Niveaus

Tab. 4 Vergleich der $\pi \rightarrow \pi^*$-UV-Absorptionsmaxima $\nu^{UV}(cm^{-1})$/ $\varepsilon(l \cdot Mol^{-1} \cdot cm^{-1})$ mit CNDO-CI-Anregungsenergien $\nu^{CNDO}(cm^{-1})$ und -Oszillatorstärken f für Borazin, Methyl- und Fluor-substituierte Borazine

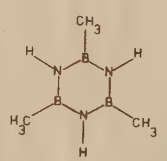
Tab. 1



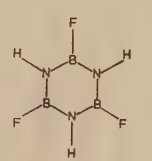
-ε-2eV		IE_v
9.05	$3e''\pi$	8.53
11.02	$3a_2'\pi$	10.30
9.62	8e'	10.88
11.77	$3a_2'$	b)
12.38	$5a_1'$	
12.82	$2a_2'$	12.70
13.15	7e'	b)
13.67	6e'	
15.21	$2a_2'\pi$	
15.49	5e'	
15.51	$2e''\pi$	
16.88	$1e''\pi$	
17.75	$4a_1'$	
17.83	$1a_2'\pi$	
19.21	4e'	
20.83	$1a_2'$	



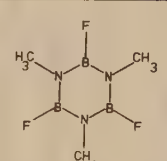
-ε-2eV		IE_v
9.10	$2e''\pi$	8.99
11.29	$2a_2'\pi$	11.10
10.61	6e'	11.45
11.76	$2a_2'$	12.38
13.29	5e'	13.00
14.28	$4a_1'$	14.10
14.50	4e'	
16.67	$1e''\pi$	16.00
17.22	$1a_2'\pi$	17.60
17.83	$3a_1'$	
18.30	$1a_2'$	
21.20	3e'	



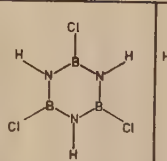
-ε-2eV		IE_v
9.97	$2e''\pi$	9.50
9.83	6e'	10.60
12.13	$2a_2'\pi$	11.15
12.45	$2a_2'$	11.90
12.51	$4a_1'$	12.50
14.34	5e'	14.00
15.06	4e'	15.20
15.83	$1e''\pi$	16.75
16.27	$1a_2'\pi$	18.00
17.35	$1a_2'$	
18.48	3e'	
20.34	$3a_1'$	



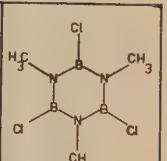
-ε-2eV		IE_v
10.64	$2e''\pi$	10.66
12.60	$2a_2'\pi$	12.74
12.78	6e'	13.48
12.86	$2a_2'$	
15.28	5e'	14.20
15.45	$1e''\pi$	15.80
15.71	4e'	16.20
15.92	$1a_2'\pi$	16.80
16.38	$4a_1'$	17.75
17.15	$1a_2'$	19.00
19.13	3e'	
20.97	$3a_1'$	



-ε-2eV		IE_v
9.56	$3e''\pi$	9.48
11.29	$3a_2'\pi$	11.51
11.67	$3a_2'$	12.72
11.78	8e'	
14.32	$2a_2'$	13.80
14.33	7e'	
14.89	6e'	15.00
15.13	$2a_2'\pi$	16.50
15.18	$2e''\pi$	
15.76	5e'	18.00
16.15	$5a_1'$	
16.87	$1e''\pi$	19.00
17.65	$1a_2'\pi$	
18.03	$4a_1'$	
19.53	$1a_2'$	
20.02	4e'	



IE_v	
10.55	$2e''\pi$
11.55	
11.95	
12.60	
13.23	
13.33	
14.12	
15.02	
15.70	
16.10	
18.10	
18.80	



IE_v	
9.45	$3e''\pi$
11.11	
11.58	
12.30	
14.10	
14.70	
16.70	
18.00	

a) Die Reduzierung der Molekülsymmetrie ($D_{3h} \rightarrow C_{3v}$) in Methyl-Derivaten wurde vernachlässigt

b) Nicht auflösbarer Bandenzug

Tab. 2

Verbindung	$(H_3CBNCH_3)_3$	$(HBNCH_3)_3$	$(H_3CBNH)_3$	$(HBNH)_3$	$(FBNH)_3$	$(FBNCH_3)_3$	$(ClBNH)_3$	$(ClBNCH_3)_3$
v"	1100±200	800±200	1100±200	800±40	1400±200	1400±100	1100±40	1050±100
				(1400±100)	500±80 ?			
v' a)	-	-	1118("ν_2")	940(ν_3)	1577(ν_2)[c]	-	1250	-
							1350(ν_2)[c]	
b)			940("ν_3")	852(ν_4)	837(ν_3)			
					550(ν_4)		842(ν_3)	
Lit.			30	29	31		31	

a) B und N in Phase

b) B und N in Gegenphase

c) berechnet [31]

Tab. 3

$(XBNY)_3$	X	H	CH_3	H	CH_3	F	F
	Y	H	H	CH_3	CH_3	H	CH_3
	ΔIE_π^{CNDO}	2.70	2.16	2.19	1.97	1.96	1.73
	ΔIE_π^{PE}	2.74	1.65	2.11	1.77	2.08	2.03

Tab. 4

		$^1A_2'$	$^1A_1'$	$^1E'$
$(HBNH)_3$	ν^{UV}/ε	51720/590 52570/760	(57500/5200)s	61700/31800
	ν^{CNDO}/f	52000/0	58200/0	61400/0.48
$(H_3CBNH)_3$	ν^{UV}/ε	(51800/360)s	(59000/10000)s	62900/32500
	ν^{CNDO}/f	53100/0	62400/0	61700/0.52
$(HBNCH_3)_3$	ν^{UV}/ε	45450/790 46300/1050	(49800/6600)s	53750/26000
	ν^{CNDO}/f	47200/0	53100/0	56000/0.44
$(H_3CBNCH_3)_3$	ν^{UV}/ε	a)	(52400/8000)s	57500/24000
	ν^{CNDO}/f	48200/0	54200/0	56500/0.48
$(FBNH)_3$	ν^{UV}/ε	58500/440	64100/5700	72200/27000
	ν^{CNDO}/f	58100/0	65400/0	65600/0.45
$(FBNCH_3)_3$	ν^{UV}/ε	52000/520	(57500/5700)s	63000/22000
	ν^{CNDO}/f	52800/0	59450/0	60400/0.47
$(ClBNH)_3$	ν^{UV}/ε	(55000/1200)s	(59000/12000)s	62500/40400

s = Schulter a)= zu geringer Dampfdruck

ABBILDUNGEN

Abb. 1 HeI-PE-Spektren von Borazin und seinen symmetrischen Methyl-, Fluor- und Chlorderivaten

Abb. 2 Vergleich der vertikalen PE-Ionisierungsenergien von Borazin mit dessen negativen Orbitalenergien nach der modifizierten CNDO-Methode und nach ab-initio-Rechnungen

Abb. 3 CNDO-Orbitaldiagramme für Borazin

Abb. 4 CNDO-Energieniveauschema für Borazin sowie Methyl- und Fluor-substituierte Derivate

Abb. 5 Gasphasen-UV-Spektren von Borazin sowie Methyl-, Fluor- und Chlorderivaten

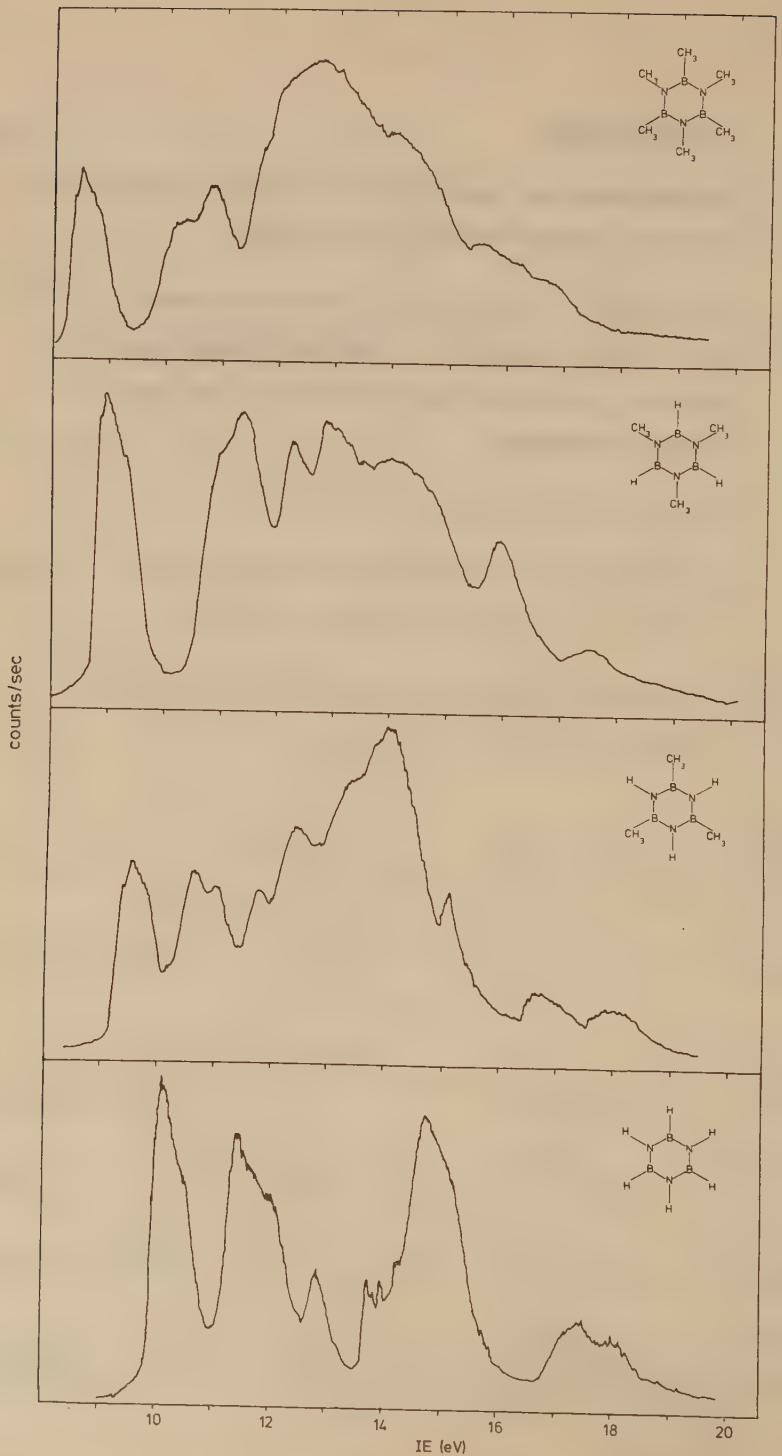


Abb. 1

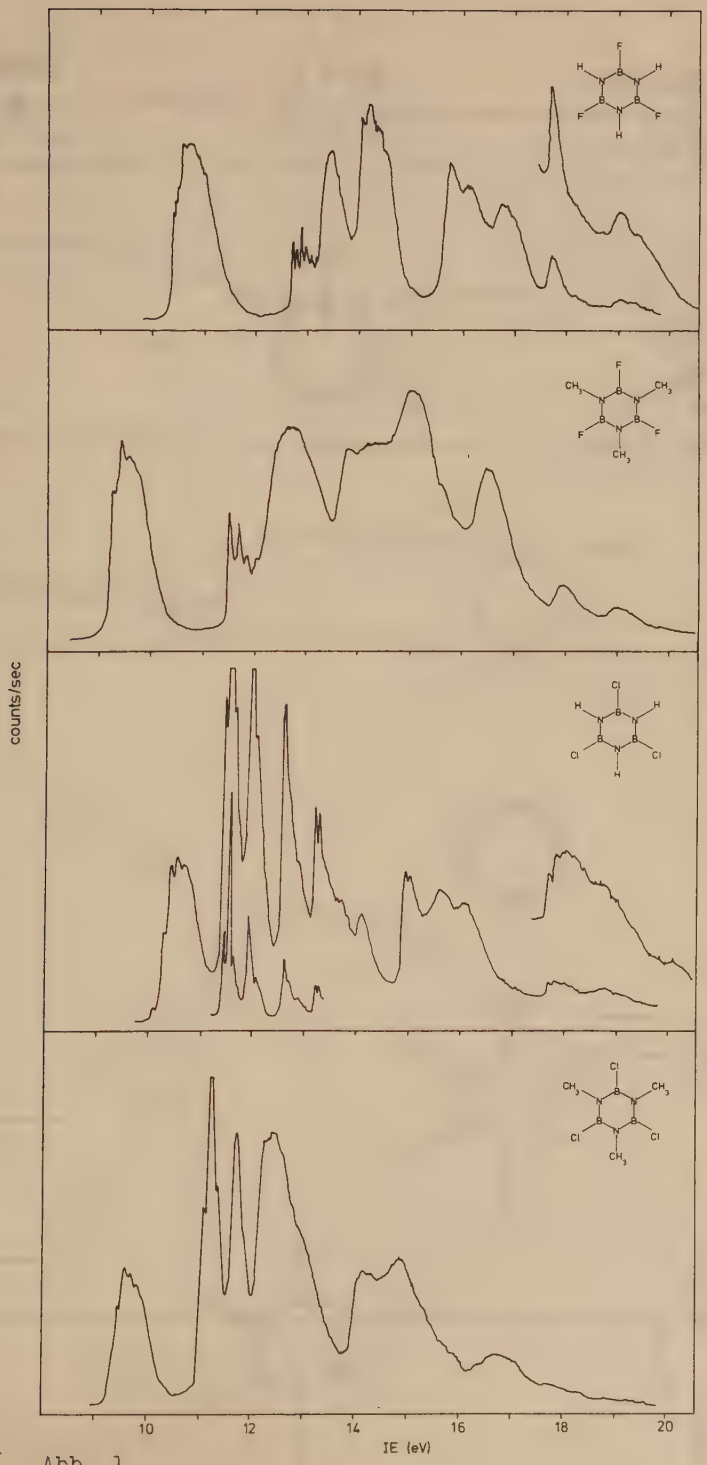


Abb. 1

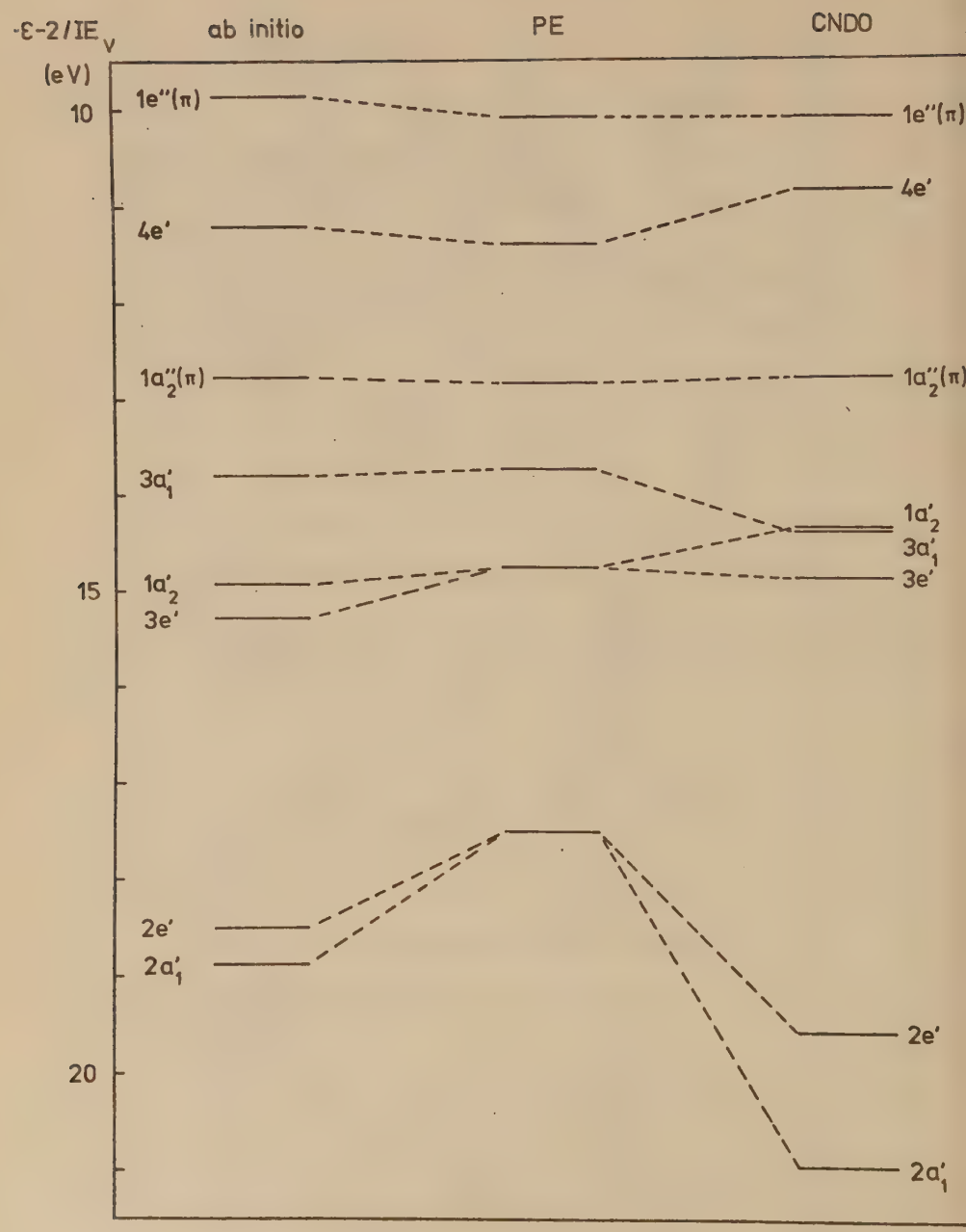
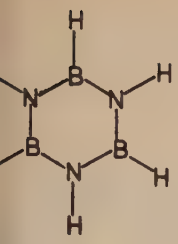
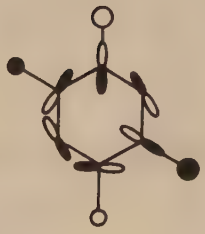

-ε-2/IE_v
ab initio
PE
CNDO
(eV)
10
15
20
1e''(π)
4e'
1a''2(π)
3a'1
1a'2
3e'
2e'
2a'1
1e''(π)
4e'
1a''2(π)
1a'2
3a'1
3e'
2e'
2a'1

Abb. 2



$1e''(\pi)$

$4e'$

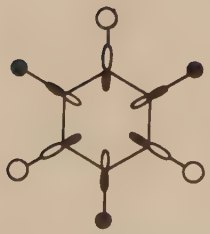


$1a_2''(\pi)$

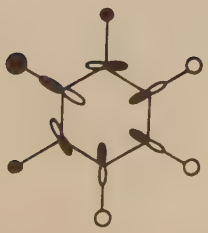
Abb. 3

$1a_2'$

$3a_1'$



$3e'$



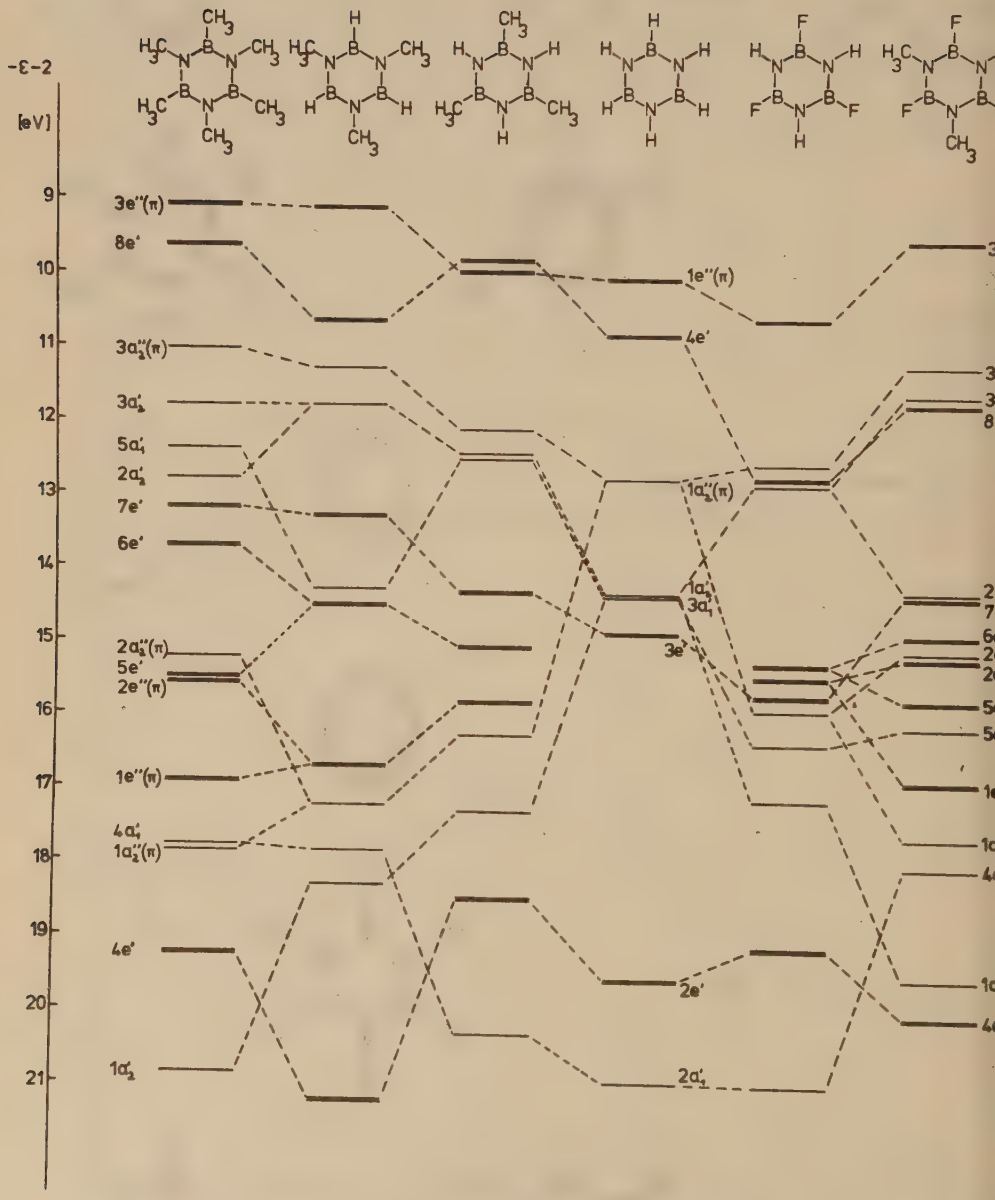

-ε-2
[eV]
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
3e''(π)
8e'
3a''2(π)
3a'2
5a'1
2a'2
7e'
6e'
2a''2(π)
5e'
2e''(π)
1e''(π)
4a'1
1a''2(π)
4e'
1a'2
1e''(π)
4e'
1a''2(π)
1a'2
3a'1
3e'
2e'
2a'1

Abb. 4

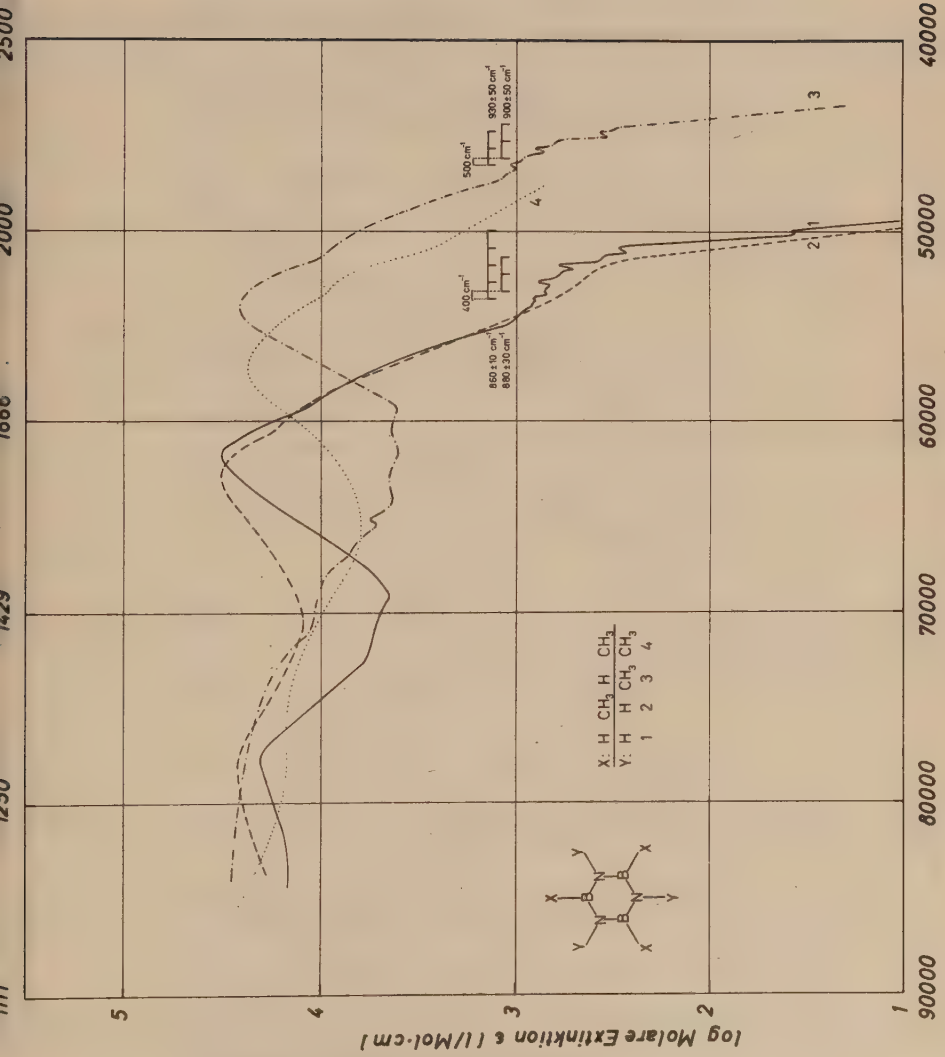

log Molare Extinktion ε (l/Mol·cm)
Wellenzahl ν̃ (cm⁻¹)
X: H CH3 H CH3
Y: H H CH3 CH3
1 2 3 4
400 cm⁻¹
500 cm⁻¹
860±10 cm⁻¹
880±30 cm⁻¹
930±50 cm⁻¹
900±50 cm⁻¹

Abb. 5

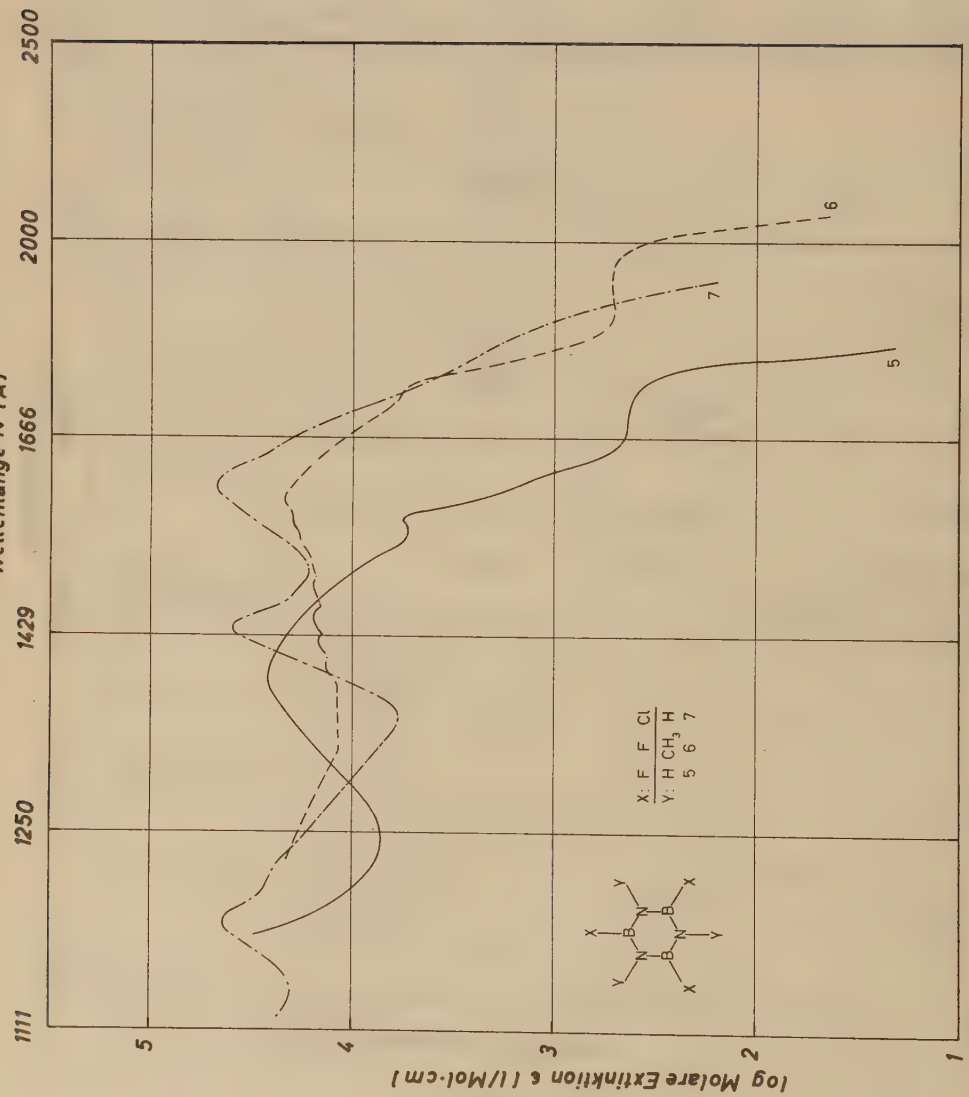

Wellenlänge λ (Å)
2500
2000
1666
1429
1250
1111
40000
50000
60000
70000
80000
90000
log Molare Extinktion ε (l/Mol·cm)
5
4
3
2
1
X: F F Cl
Y: H CH3 H
5 6 7
5
6
7

Abb. 5 (Forts.)

LITERATUR

+ J. Kroner, D. Proch, W. Fuß und H. Bock
Tetrahedron, im Druck

1 H. Bock und W. Fuß
Angew. Chem. 83, 169 (1971)
Angew. Chem. Internat. Edit. 10, 182 (1971)

2 D.R. Lloyd and N. Lynaugh
Phil. Trans. Roy. Soc. London A 268, 97 (1970)

3 R. Hoffmann
J. Chem. Phys. 40, 2474 (1964)

4 V.M. Scherr und D.T. Haworth
Theoret. Chim. Acta (Berl.) 21, 143 (1971)

5 D.W. Davies
Trans. Farad. Soc. 64, 2881 (1968)

6 P.M. Kuznesof and D.F. Shriver
J. Amer. Chem. Soc. 90, 1683 (1968)

7 D.R. Lloyd and N. Lynaugh
Chem. Commun. 1971, 125

8 D.C. Frost, F.G. Herring, C.A. McDowell and I.A. Stenhouse
Chem. Phys. Letters 5, 291 (1970)

9 S.D. Peyerimhoff und R.J. Buenker
Theoret. Chim. Acta (Berl.) 19, 1 (1970)

10 J.R. Platt, H.B. Klevens and G.W. Schaeffer
J. Chem. Phys. 15, 598 (1947)

L. Jacobs, J.R. Platt and G.W. Schaeffer
J. Chem. Phys. 16, 116 (1948)

C.W. Rector, G.W. Schaeffer and J.R. Platt
J. Chem. Phys. 17, 460 (1949)

11 H.B. Klevens and J.R. Platt
J. Chem. Phys. 17, 470 (1949)

12 K. Hensen und K.P. Messer
Theoret. Chim. Acta (Berl.) 9, 17 (1967)

13 C.C.J. Roothaan and R.S. Mulliken
J. Chem. Phys. 16, 118 (1948)

14 D.W. Davies
Trans. Farad. Soc. 56, 1713 (1960)

15 D.F. Shriver, D.E. Smith and P. Smith
J. Amer. Chem. Soc. 86, 5153 (1964)

16 O. Chalvet, R. Daudel and J.J. Kaufman
J. Amer. Chem. Soc. 87, 399 (1965)

17 P.G. Perkins and D.H. Wall
J. Chem. Soc. A 1966, 235

18 D.A. Brown und C.G. Cormack
Theoret. Chim. Acta (Berl.) 6, 350 (1966)

19 J.F. Labarre, M. Graffeuil und M. Pasdeloup
J. Chim. Phys. 63, 1236 (1966)

20 J. Del Bene and H.H. Jaffé
J. Chem. Phys. 48, 1807, 4050 (1968)

J. Chem. Phys. 49, 1221 (1968)

J. Chem. Phys. 50, 563, 1126 (1969)

21 J. Kroner und D. Proch
Theoret. Chim. Acta (Berl.), im Druck

J. Kroner und W. Strack
Angew. Chem., im Druck

22 M.J.S. Dewar and E. Haselbach
J. Amer. Chem. Soc. 92, 590 (1970)

N. Bodor, M.J.S. Dewar, A. Harget and E. Haselbach
J. Amer. Chem. Soc. 92, 3854 (1970)

N. Bodor and M.J.S. Dewar
J. Amer. Chem. Soc. 92, 4270 (1970)

N. Bodor, M.J.S. Dewar and S.D. Worley
J. Amer. Chem. Soc. 92, 19 (1970)

23 J.A. Pople, D.P. Santry and G.A. Segal
J. Chem. Phys. 43, S129 (1965)

J.A. Pople and G.A. Segal
J. Chem. Phys. 43, S136 (1965)

J. Chem. Phys. 44, 3289 (1966)

J.A. Pople and D.L. Beveridge
'Approximate Molecular Orbital Theory'
1. Aufl., McGraw-Hill, New York 1970

24 K. Ohno
Theoret. Chim. Acta (Berl.) 2, 219 (1964)

25 L.E. Sutton
'Tables of Interatomic Distances and Configurations in Molecules and Ions'
Special Publications No. 11 and 18
Chemical Society, London 1958/1965

26 T. Koopmans
Physica 1, 104 (1933)

vgl. W.G. Richards
J. Mass Spectrom. Ion Physics 2, 419 (1969)

27 L. Åsbrink, E. Lindholm and O. Edqvist
Chem. Phys. Letters 5, 609 (1970)

L. Åsbrink, O. Edqvist, E. Lindholm and L.E. Selin
Chem. Phys. Letters 5, 192 (1970)

28 J. Kroner, unveröffentlicht

29 B.L. Crawford and J.T. Edsall
J. Chem. Phys. 7, 223 (1939)

30 J. Goubeau und H. Keller
Z. anorg. allg. Chem. 272, 303 (1953)

31 R.E. Hester und C.W.J. Scaife
Spectrochim. Acta 22, 455 (1966)

32 N.G.S. Champion, R. Foster and R.K. Mackie
J. Chem. Soc. 1961, 5060

R. Foster
Nature 195, 490 (1962)

33 K. Niedenzu, W. Sawodny, H. Watanabe, J.W. Dawson, T. Totani and W. Weber
Inorg. Chem. 6, 1453 (1967)

34 E.K. Mellon and J.J. Lagowski
Nature 199, 997 (1963)

35 Vgl. z.B.: A. Streitwieser
'Molecular Orbital Theory for Organic Chemists'
Wiley, New York 1961

36 G. Briegleb
'Elektronen-Donator-Akzeptor-Komplexe'
Springer, Göttingen 1961

37 K. Niedenzu and J.W. Dawson
'Boron-Nitrogen Compounds'
Springer, Berlin 1965

H. Steinberg and R.J. Brotherton
'Organoboron Chemistry', Volume 2
Interscience, New York 1966

38 G.H. Dahl and R. Schaeffer
J. Amer. Chem. Soc. 83, 3034 (1961)

3.2

IONISIERUNGS- UND ANREGUNGSENERGIEN THIOMETHYLSUBSTITUIERTER π-ELEKTRONENSYSTEME [1]

Kurzfassung: Photoelektronenspektroskopische Ionisierungsenergien und elektronische Anregungsenergien thiomethylsubstituierter π-Elektronensysteme wie Äthylen, Butadien, Benzol, Naphthalin und Styrol werden durch Pariser-Parr-Pople- und modifizierte CNDO-CI-Modellrechnungen mit neuen Schwefelparametern befriedigend interpretiert.

Thiomethyl- (SCH_3) und Thiolgruppen (SH) sind induktiv-konjugative (p-) Elektronendonatoren (Abb. 1(a)) sowie Elektronenakzeptoren aufgrund unbesetzter 3d- (oder 4s-) Orbitale (Abb. 1(b)) [2].

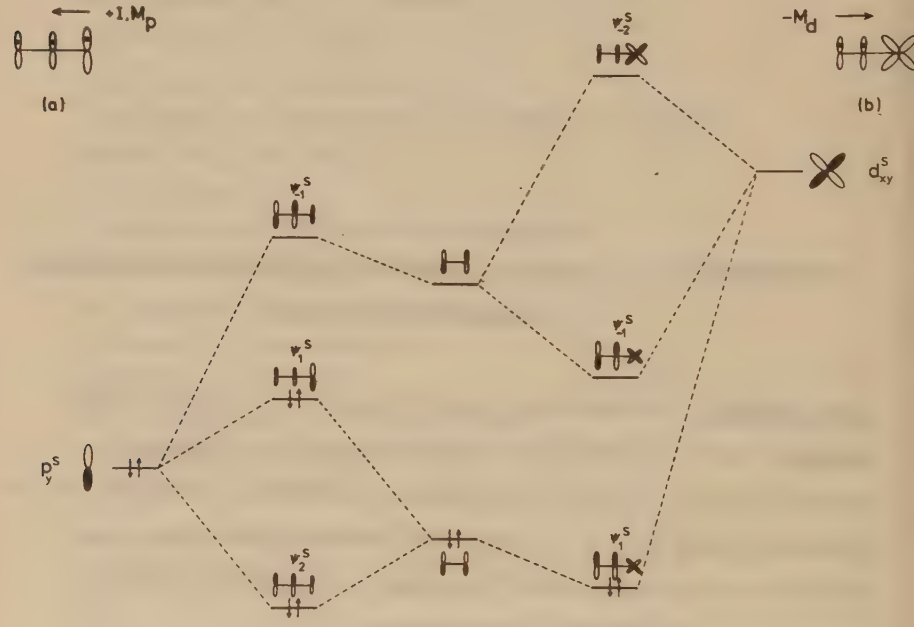


Abb. 1: Wechselwirkung zwischen π-Molekülorbitalen und Schwefel-Donator- (a) sowie -Akzeptororbitalen (b)

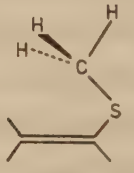
Aufgrund der relativen Energien der π-Orbitale des Systems sowie der p- bzw. d-Orbitale des Substituenten werden die besetzten Energieniveaus vorwiegend durch pπ-, die unbesetzten durch $d\pi^*$-Wechselwirkungen beeinflußt. Während die vorherrschende π-Donatoreigenschaft besetzter Schwefel-p-Orbitale durch Hammett-Konstanten [3], NMR-Daten [4], Oxidationspotentiale [5], Ionisierungsenergien [6], UV- [7-11] und CT-Spektren [1,6] belegt wird, bereitet die Abschätzung des Umfangs der weniger wirksamen, entgegengerichteten π-Akzeptoreigenschaften durch d-Orbi-

tale Schwierigkeiten. Experimentelle Anhaltspunkte für derartige Akzeptorwirkungen des bivalenten Schwefels stammen aus ESR-Untersuchungen [12] und UV-spektroskopischen Intensitätsmessungen [10]. Eine separate Behandlung der beiden gegenläufigen Effekte bleibt jedoch einem theoretischen Modell mit sp- bzw. spd-Basis vorbehalten. Im folgenden wird versucht den Substituenteneinfluß von Thiomethylgruppen auf π-Systeme anhand von Photoelektronen (PE)- und UV-Spektren, sowie von Dipolmomenten, mit Hilfe quantenchemischer Modellrechnungen zu interpretieren. Zur Diskussion der experimentellen Meßgrößen dienen das Pariser-Parr-Pople (PPP)-π-Verfahren [13] sowie das modifizierte CNDO-CI-Modell [14], in dem alle Valenzelektronen im Basissatz berücksichtigt werden. Auch ohne explizite Einbeziehung von 3d-Orbitalen ist es beispielsweise möglich spektroskopische Eigenschaften trimethylsilylsubstituierter Butadiene [15] in einem PPP-Modell geeigneter Parametrisierung zu erfassen. Aussagen über d-Orbitalbeteiligungen sind mit Hilfe dieses Verfahrens jedoch nicht möglich, da die eingesetzten Parameter eine Verringerung der pπ-Donatorfähigkeit von SR-Gruppen durch eventuelle d-Orbitalwechselwirkungen implizit enthalten. Demgegenüber erwies sich das modifizierte CNDO-CI-Modell als vorzüglich geeignet sowohl PE-spektroskopische Ionisierungsenergien als auch UV-spektroskopische Anregungsenergien in der Regel auch numerisch befriedigend zu beschreiben [16-20]. Durch Berücksichtigung (spd-Basis) bzw. Vernachlässigung von S_{3d}-Orbitalen (sp-Basis) ist darüberhinaus ein Studium von d-Orbitaleffekten möglich. Um das modifizierte CNDO-CI-Verfahren jedoch zur Berechnung thiomethylsubstituierter π-Systeme anwenden zu können, war zunächst eine Justierung der Schwefelparameter notwendig, da bislang keine entsprechenden Angaben für Elemente der 3. Periode vorliegen.

Im folgenden werden die gemessenen PE- und UV-Spektren sowie Dipolmomente den Vorhersagen unterschiedlicher theoretischer Modelle gegenübergestellt.

GEOMETRIE UND PARAMETRISIERUNG

Die Strukturparameter für PPP- und CNDO-Rechnungen der Grundkörper basieren auf kompilierten Daten für Äthylen [21], Butadien [22], Benzol [23], Naphthalin[24] und Styrol [25]. Für die Koordinaten der Derivate wurde C-S = 1.77 Å, S-C(H_3) = 1.81 Å, C-H(CH_3) = 1.10 Å sowie CCS = 120°, CSC = 107° und SCH = 109.5° zugrunde gelegt [26]. Der SH-Abstand des Thiophenols entspricht 1.335 Å, der CSH-Winkel 96.5° [27]. Von einer Minimisierung der Gesamtgeometrie wurde abgesehen. Für Geometrieminimisierungen erwiesen sich das CNDO/2-Modell in der ursprünglichen Version nach Pople [28] (spd-Basis) und das EHT-Modell [29] (sp-Basis) als am besten geeignet. Übereinstimmend ergaben beide bei Rotation der Thiomethylgruppen gestaffelte Methylgruppen-Einstellungen als günstigste Konformationen. CNDO/2-Rechnungen liefern für alle Thiomethyläthylene eine Änderung der Gesamtenergie um 2 kcal/Mol pro rotierende Methylgruppe. Mikrowellenspektroskopische Untersuchungen des Thiomethyläthylens [26] wurden an einer 'cis-Konformation'



vorgenommen, die nach der CNDO-Rechnung um 0.75 kcal/Mol instabiler als die angenommene trans-Form ist. Für die zugrunde gelegte Geometrie von 1.4-Dithiomethylbutadien liegen zusätzliche

experimentelle Hinweise vor [30]. Beträchtliche sterische Wechselwirkungen des o-Phenylwasserstoffs mit dem Schwefel im cis-Thiomethylstyrol bedingen eine Verdrillung der Vinylthiomethyl-Gruppe aus der Ebene des Phenylkerns. Eine CNDO-Minimisierung unter Einschluß der 3d-Orbitale ergibt einen Winkel $\omega \approx 25^{\circ}$.

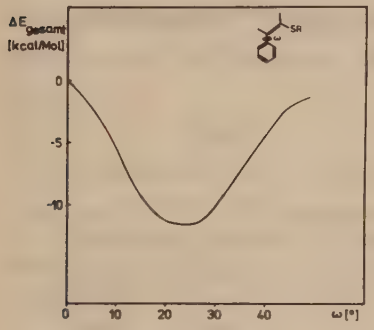


Abb. 2: CNDO-Gesamtenergie des β-cis-Thiomethylstyrols in Funktion des Verdrillungswinkels ω

Die hier nur zur Berechnung der günstigsten Konformationen eingesetzten EHT- und CNDO/2-Verfahren entsprechen in ihren Parametrisierungen Standardliteraturwerten [28,29], die des PPP-Modells sowie Einzelheiten dieses Verfahrens (β-Variation, Berechnung der Zweizentren-Abstoßungsintegrale) früher zur Berechnung von Silyl- und Alkylbutadienen [15] verwendeten. Für Schwefel wurde eine zusätzliche Justierung vorgenommen (U_{SS} = -18.22 eV, γ_{SS} = 10.00 eV, γ_{CS} = 5.50 eV, β_{CS} = -1.92 eV).

Zur Berechnung der Orbital- und Anregungsenergien bedienten wir uns des von Del Bene und Jaffé [14] modifizierten CNDO-CI-Verfahrens, das sich von der ursprünglichen Version von Pople [28] durch geänderte Parameter β_A^o und γ_{AB} sowie einen zusätzlichen multiplikativen Faktor $K_{(\sigma,\pi)}$ in den Nebendiagonalelementen der Fockmatrix (1) unterscheidet:

$$F_{\mu\nu} = \frac{1}{2} \cdot K_{(\sigma,\pi)} \cdot (\beta_A^o + \beta_B^o) \cdot S_{\mu\nu} - \frac{1}{2} \cdot P_{\mu\nu} \cdot \gamma_{AB} \qquad (1)$$

Dem Vorschlag von Jaffé [14] folgend wird der Faktor K_σ = 1 gesetzt wenn eine Überlappung vom σ-Typ vorliegt, der Einfluß einer

π-Überlappung wird abgeschwächt durch einen Faktor $K_\pi = 0.585$. Für δ-Überlappungen zweier d-Orbitale wurde vereinfachend $K_\delta = 1$ angenommen.

Abweichend von Jaffé [14] verwendeten wir für die Errechnung der Zweizentren-Elektronenabstoßungsintegrale nicht die γ-Beziehung von Pariser und Parr [33] sondern eine von Ohno [34] angegebene Mittelungsformel (2):

$$\gamma_{AB} = \frac{14.3997}{\sqrt{R^2 + \left[\frac{28.7994}{\gamma_{AA}+\gamma_{BB}}\right]^2}} \quad \text{(eV)} \qquad (2)$$

Die Werte für die Slaterexponenten ξ und Valenzionisierungspotentiale $\frac{1}{2}\cdot(I+A)_{s,p,d}$ der Atome H, C und S sind den Arbeiten von Pople [28] entnommen, Angaben für β_H, β_C, γ_{HH} und γ_{CC} entstammen [14]. Zusammen mit den neu ermittelten Werten β_S und γ_{SS} sind alle Parameter in Tab. 1 zusammengefaßt.

Tab. 1: Parameter im modifizierten CNDO-CI-Verfahren

Atom	ξ	$\frac{1}{2}(I+A)_s$ (eV)	$\frac{1}{2}(I+A)_p$ (eV)	$\frac{1}{2}(I+A)_d$ (eV)	β_A°(eV)	γ_{AA}(eV)
H	1.2	- 7.1761	-	-	-12.	12.85
C	1.625	-14.051	-5.572	-	-17.	11.11
S	1.817	-17.6496	-6.989	-0.71325	-16.	10.5
		$K_\sigma = 1$	$K_\pi = 0.585$	$K_\delta = 1$		

Für s-, p- und d-Orbitale eines Atoms wurden jeweils die gleichen Exponenten verwendet. Für die CI-Rechnungen wurden die 30 energetisch günstigsten einfach angeregten Singulett-Konfigurationen berücksichtigt.

Aus der CNDO-Hamiltonmatrix läßt sich $\beta_{CS}^\pi = -1.60$ eV ($=0.66\beta_{CC}$), ein dem empirischen PPP-Parameter ($\beta_{CS}=0.8\beta_{CC}$) vergleichbarer Wert entnehmen.

ORBITAL- UND IONISIERUNGSENERGIEN

Die PE-Spektren [35] der thiomethylsubstituierten Äthylene, Butadiene, Benzole, Naphthaline und Styrole sind in Abb. 3-5 dargestellt. Die zugehörigen Ionisierungsenergien sind in Tab. 2 und 3 mit den berechneten Orbitalenergien verglichen. Die Gegenüberstellung berechneter und gemessener Ionisierungsenergien basiert auf der Annahme, daß Koopmans' Theorem Gültigkeit besitzt [36].

Die PE-Spektren des Äthylens [37-47], Butadiens [40-42,47,48], Benzols [40,42,49-51], Naphthalins [40,42,52] und Styrols [38,40] wurden häufig vermessen und mit Vorhersagen theoretischer Modelle [13,53-56] verglichen. Eine Zuordnung vor allem der ersten Ionisierungen der unsubstituierten π-Systeme ist deshalb zumindest für die ersten drei Verbindungen weitgehend gesichert und wird in allen wesentlichen Einzelheiten durch die vorliegenden CNDO-Rechnungen der Tab. 2 und 3 bestätigt. Die ersten Banden sämtlicher Grundkörper wie auch der thiomethylsubstituierten Derivate entsprechen durchwegs Ionisierungen aus Orbitalen vom π-Typ. Die vertikalen Ionisierungsenergien ergeben im PPP-Modell eine lineare Korrelation mit den Koeffizientenquadraten der höchsten besetzten MOs am Substitutionszentrum. Der π-Charakter des obersten Orbitals wird in einigen Fällen weiterhin durch polarographische Halbstufenoxidationspotentiale und CT-Spektren bestätigt [1,6].

Die höchsten besetzten MOs der Thiomethylderivate sind in allen Fällen C_π-S-antibindend und weisen bevorzugt Koeffizientenbeiträge des Schwefels auf. Die Rechnungen bestätigen somit die qualitativen Annahmen einer antibindenden Orbitalwechselwirkung des jeweiligen π-Systems mit energetisch hochliegenden Schwefel-

Tab. 2: CNDO-Orbitalenergien ε (eV) und vertikale PE-Ionisierungsenergien IE_v (eV) von Äthylen und Butadien sowie thiomethylsubstituierten Derivaten [a]

Äthylen (1) [40]

PPP −ε (eV)	CNDO −ε−2 (eV)	IE (eV)
9.93 b_{2u} π	9.90 b_{2u} π	10.51 b_{2u} π [43]
	13.22 b_{2g}	12.38 b_{2g}
	14.86 a_g	14.47 a_g
	19.36 b_{1u}	15.68 b_{1u}
	23.53 b_{3u}	18.87 b_{3u}

Thiomethyläthylen (2)

PPP −ε (eV)	CNDO (sp) −ε−2 (eV)	CNDO (spd) −ε−2 (eV)	IE (eV)
7.83 π	8.40 π	8.27 π	8.45 π
10.85 π	11.05 π	11.13 π	11.00 π
	11.20	11.27	11.50
	12.42	12.94	12.55
	14.10	14.15	13.75
	16.47 π	16.56 π	14.90
	16.47	16.70	

trans-Dithiomethyläthylen (3)

PPP −ε (eV)	CNDO (sp) −ε−2 (eV)	CNDO (spd) −ε−2 (eV)	IE (eV)
6.72 a_u π	7.74 a_u π	7.76 a_u π	7.96 π
8.96 b_g π	9.63 b_g π	9.47 b_g π	9.21 π
	10.80 a_g	10.94 a_g	10.80
	11.28 b_u	11.66 b_u	
11.24 a_u π	11.50 a_u π	11.76 a_u π	11.24 π
	11.94 a_g	12.65 a_g	11.80
	14.31 a_g	14.25 a_g	12.75

cis-Dithiomethyläthylen (4)

PPP −ε (eV)	CNDO (sp) −ε−2 (eV)	CNDO (spd) −ε−2 (eV)	IE (eV)
6.82 b_2 π	7.81 b_2 π	7.79 b_2 π	7.80 π
9.00 a_2 π	9.46 a_2 π	9.19 a_2 π	9.20 π
	10.45 b_1	10.62 b_1	10.70
11.05 b_2 π	11.55 b_2 π	11.81 b_2 π	11.20 π
	11.98 a_1	12.12 a_1	11.90
	12.22 b_1	13.02 b_1	12.67

Butadien (5)

PPP −ε (eV)	CNDO −ε−2 (eV)	IE (eV)
8.92 b_g π	8.45 b_g π	9.06 b_g π [54]
11.09 a_u π	11.65 a_u π	11.47 a_u π
	12.21 a_g	12.23 a_g
	13.03 a_g	13.5 b_u
	14.05 b_u	13.9 a_g
	17.31 b_u	15.28 b_u
	18.59 a_g	16.1 a_g

trans-Dithiomethylbutadien (6)

PPP −ε (eV)	CNDO (sp) −ε−2 (eV)	CNDO (spd) −ε−2 (eV)	IE (eV)
6.84 b_g π	7.41 b_g π	7.51 b_g π	7.48 π
8.35 a_u π	8.95 a_u π	8.74 a_u π	8.73 π
10.31 b_g π	10.43 b_g π	10.43 b_g π	10.18 π
	10.50 a_g	10.61 a_g	10.75
	11.29 b_u	11.52 b_u	11.35
	12.09 b_u	12.42 a_g	
	12.15 a_u π	12.44 a_u π	12.55 π

a) Symmetrieangaben sind bezogen auf die Symmetrie des π-Gerüsts.

Tab. 3: CNDO-Orbitalenergien ε (eV) und vertikale PE-Ionisierungsenergien IE_v (eV) von Benzol, Naphthalin und Styrol sowie thiomethyl-substituierten Derivaten [a]

Benzol (7)

PPP −ε (eV)	CNDO −ε−1.5 (eV)	IE (eV) [51]
9.32 e_{1g} π	9.16 e_{1g} π	9.24 e_{1g} π [51,55]
	11.90 e_{2g}	11.7 e_{2g}
12.27 a_{2u} π	13.89 a_{2u} π	12.35 a_{2u} π
	15.16 e_{1u}	13.9 e_{1u}
	15.81 b_{2u}	14.7 b_{2u}
	17.31 b_{1u}	15.4 b_{1u}
	22.64 a_{1g}	16.84 a_{1g}

Thiophenol (8)

PPP −ε (eV)	CNDO (sp) −ε−1.5 (eV)	CNDO (spd) −ε−1.5 (eV)	IE (eV)
8.23 b_2 π	8.53 b_2 π	8.66 b_2 π	8.51 π
9.19 a_2 π	9.22 a_2 π	9.34 a_2 π	9.46 π
10.49 b_2 π	11.05 b_2 π	10.98 b_2 π	10.64 π
	11.26 a_1	11.31 a_1	
	11.88 b_1	12.07 b_1	11.64
	13.20 b_1	13.49 b_1	
12.43 b_2 π	14.20 b_2 π	14.36 b_2 π	12.20 π
	14.36 a_1	14.73 a_1	

Thioanisol (9)

PPP −ε (eV)	CNDO (sp) −ε−1.5 (eV)	CNDO (spd) −ε−1.5 (eV)	IE (eV)
7.75 b_2 π	8.41 b_2 π	8.38 b_2 π	8.07 π
9.14 a_2 π	9.18 a_2 π	9.25 a_2 π	9.28 π
10.13 b_2 π	10.62 b_2 π	10.53 b_2 π	10.15 π
	10.98 a_1	11.01 a_1	
	11.71 b_1	11.91 b_1	11.00
	12.55 b_1	12.70 b_1	
	13.84 a_1	14.16 b_2 π	
12.32 b_2 π	14.01 b_2 π	14.20 a_1	11.75 π

1.4-Dithiomethylbenzol (10)

PPP −ε (eV)	CNDO (sp) −ε−1.5 (eV)	CNDO (spd) −ε−1.5 (eV)	IE (eV)
7.05 b_{1g} π	7.98 b_g π	8.06 b_g π	7.93 π
8.57 b_{2u} π	9.21 b_g π	9.31 b_g π	8.80 π
8.99 b_{3g} π	9.78 a_u π	9.59 a_u π	9.28 π
	10.68 a_g	10.75 a_g	
10.55 b_{1g} π	11.11 b_g π	11.17 b_g π	10.10 π
	11.50 b_u	11.74 b_u	10.95
	11.58 a_g	11.89 a_g	11.2
	13.03 a_g	13.14 a_g	
	13.14 b_u	13.68 b_u	
12.29 b_{2u} π	14.12 a_u π	14.36 a_u π	11.95 π

Naphthalin (11)

PPP −ε (eV)	CNDO −ε−1.5 (eV)	IE (eV) [40]
8.24 a_u π	7.75 a_u π	8.11 a_u π [56]
9.12 b_{2u} π	8.79 b_{2u} π	8.79 b_{2u} π
10.20 b_{3g} π	10.40 b_{3g} π	9.96 b_{3g} π
	10.88 b_{2g}	
	11.34 a_g	
11.19 b_{1g} π	12.05 b_{1g} π	10.90 b_{1g} π
	12.84 b_{3u}	
	13.71 b_{3u}	12.26
	13.97 b_{1u}	
	14.78 b_{2g}	
12.92 b_{2u} π	15.12 b_{2u} π	13.22 b_{2u} π

1-Thiomethylnaphthalin (12)

PPP −ε (eV)	CNDO (sp) −ε−1.5 (eV)	CNDO (spd) −ε−1.5 (eV)	IE (eV)
7.40 π	7.52 π	7.59 π	7.67 π
			(8.05) [b]
8.98 π	8.80 π	8.85 π	8.72 π
9.07 π	9.49 π	9.31 π	9.95 π
10.44 π	10.59 π	10.60	10.35 π
	10.88	10.92	10.78
11.26 π	10.99 π	11.00 π	11.10 π
	12.14	12.22 π	11.78
	12.15 π	12.30	12.42
	12.66	12.86	
	13.64	13.76	
	13.74	13.97	
	14.19	14.32	
12.89 π	15.15 π	15.27 π	13.40 π

Tab. 3 (Fortsetzung): CNDO-Orbitalenergien ε (eV) und vertikale PE-Ionisierungsenergien IE_v (eV) von Benzol, Naphthalin und Styrol sowie thiomethylsubstituierten Derivaten [a]

2-Thiomethylnaphthalin (13)				Styrol (14)			β-cis-Thiomethylstyrol [c] (15)			
PPP -ε (eV)	CNDO (sp) -ε-1.5 (eV)	CNDO (spd) -ε-1.5 (eV)	IE (eV)	PPP -ε (eV)	CNDO -ε-1.5 (eV)	IE (eV)	PPP -ε (eV)	CNDO (sp) -ε-1.5 (eV)	CNDO (spd) -ε-1.5 (eV)	IE (eV)
7.55 π	7.64 π	7.71 π	7.71 π	8.73 π	8.33 π	8.55 π	7.62 (π)	7.83 (π)	7.88 (π)	7.75 (π)
8.39 π	8.45 π	8.45 π	8.38 π	9.33 π	9.20 π	9.32 π	9.20 (π)	8.80 (π)	9.13 (π)	9.13 (π)
9.54 π	9.99 π	9.88 π	9.39 π	10.50 π	11.17 π	10.56 π	9.35 (π)	9.30 (π)	9.35 (π)	
	10.48	10.53			11.46	11.55	11.02 (π)	10.15 (π)	10.25 (π)	10.75 π
10.14 π	10.55 π	10.58 π	10.03 π		11.68			11.58	11.58	11.15
	11.26	11.35	11.00		13.21			11.68	11.87	11.75
11.42 π	11.91	12.06	11.47 π		14.05		12.28 π	12.19	12.32	12.2 π
	12.35 π	12.45 π	11.86	12.45 π	14.33 π	12.15 π		12.74	13.11	12.7
	12.53	12.74	12.47					13.79	13.93	14.2
	13.59	13.80						14.27 (π)	14.61 (π)	
	14.00	14.04								
	14.43	14.51								
12.81 π	15.12 π	15.23 π	13.55 π							

a) Symmetrieangaben sind bezogen auf die Symmetrie des π-Gerüsts

b) Vermutlich durch Substanzverunreinigung

c) ω=25°. Angabe des Orbitaltyps durch Vergleich mit Rechnungen für das planare System

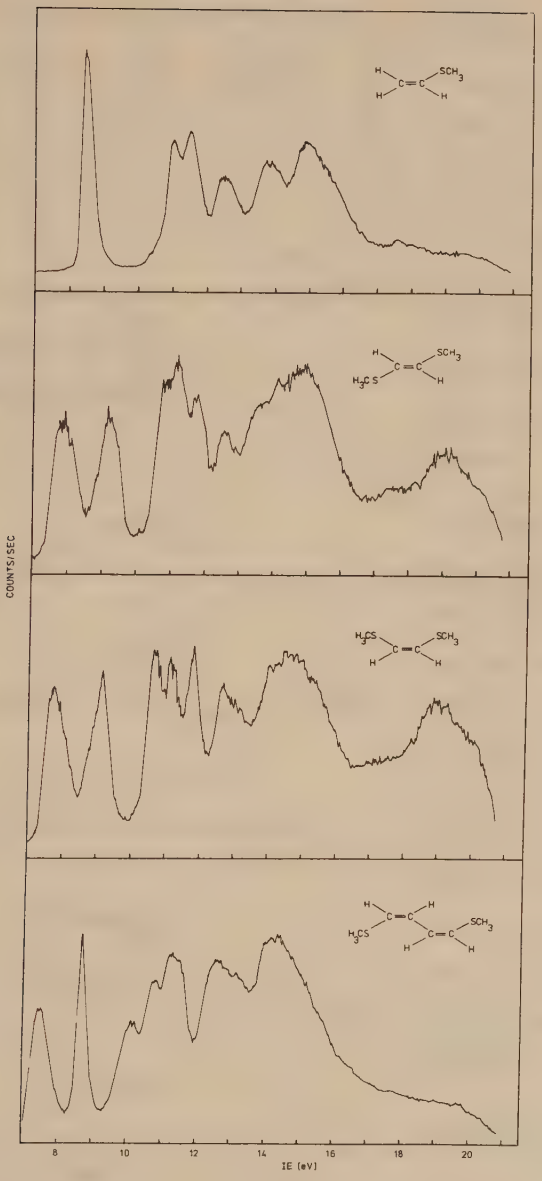


Abb. 3: HeI-PE-Spektren thiomethylsubstituierter Äthylene und Butadiene

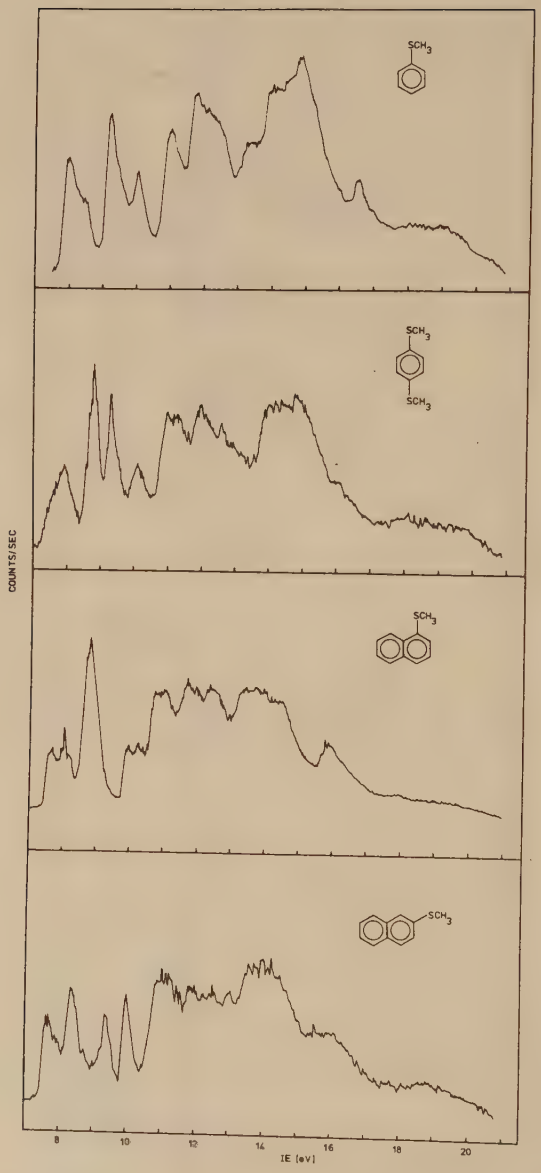


Abb. 4: HeI-PE-Spektren thiomethylsubstituierter Benzole und Naphthaline

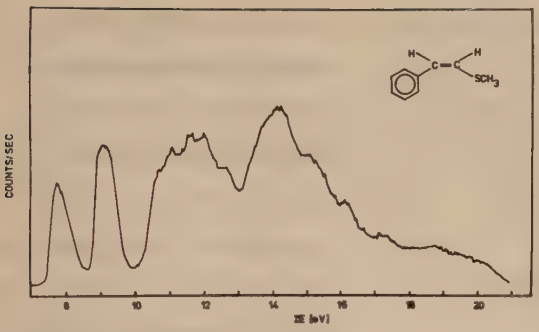


Abb. 5: HeI-PE-Spektrum des β-cis-Thiomethylstyrols

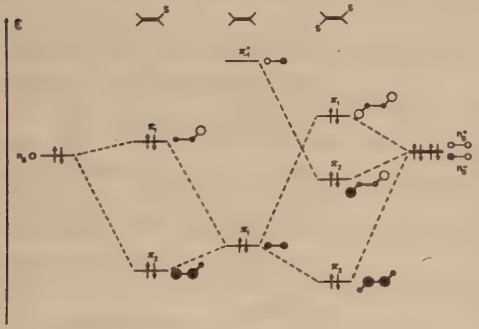


Abb. 6: n_S-π-Wechselwirkung in thiomethylsubstituierten Äthylenen

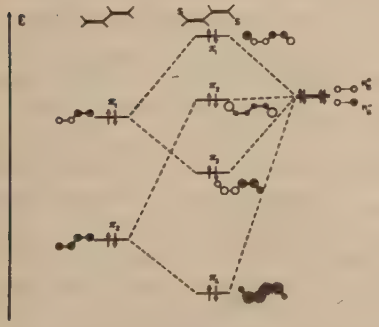


Abb. 7: n_S-π-Wechselwirkung in 1.4-Bisthiomethylbutadien

p-Orbitalen (n_S) ($IE_{CH_3SCH_3}$ = 8.67 eV). (vgl. Abb. 6 - 10).

Die Linearkombinationen der Ausgangsorbitale für eine Disubstitution (n_S^+, n_S^-) können - wegen des großen S-S-Abstands - als entartet angenommen werden.

Die Diagramme 6 - 10 zeigen durchwegs eine beträchtliche Delokalisierung der Schwefelorbitale (n_S) über das π-Gerüst. Wechselwirkungen vom π-Typ äußern sich durch Destabilisierung der C-S-antibindenden (π_1) und Stabilisierung der C-S-bindenden π_2-Orbitale bis zu ~2.8eV. (vgl. Tab. 2-4).

Energetisch tieferliegende Orbitale werden durch die n_S-Orbitale geringer Ionisierungsenergie vergleichsweise wenig beeinflußt. Des-

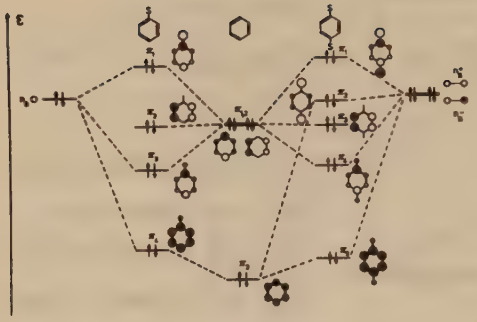


Abb. 8: n_S-π-Wechselwirkung in thiomethylsubstituierten Benzolen

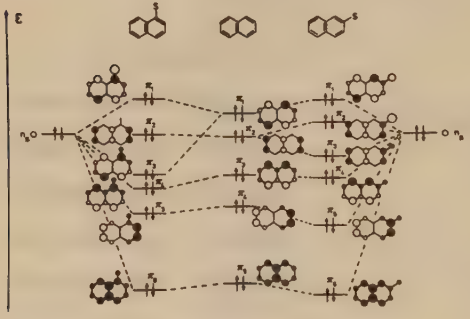


Abb. 9: n_S-π-Wechselwirkung in thiomethylsubstituierten Naphthalinen

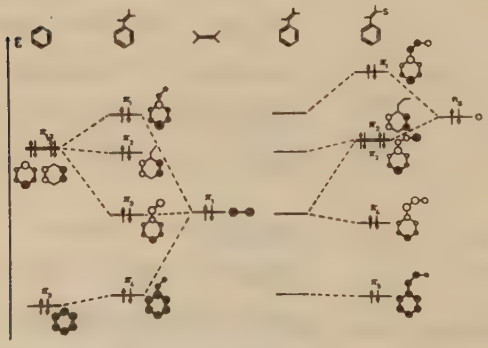


Abb. 10: n_S-π-Wechselwirkung in β-cis-Thiomethylstyrol

gleichen unterliegen lokale Gerüstorbitale mit Knoten am Substitutionszentrum nur induktiven oder konjugativen 'long range'-Effekten (Abb. 8-10). In den Thiomethylderivaten des Naphthalins 12 und 13 (Abb. 9) entsprechen die beobachteten Bandenverschiebungen den Erwartungen aufgrund der relativen AO-Koeffizientenbeiträge der einzelnen MOs des Naphthalins.

Mit abnehmendem Energieunterschied zwischen oberstem π-Niveau und n_S-Orbital $\Delta|IE_\pi - IE_{n_S}|$ sowie steigender Zahl von Substituenten nehmen die ersten Ionisierungsenergien IE_1 thiomethylsubstituierter Derivate in der Reihe 2<9<13~12 (Monosubstitution) sowie 3<10<6 ab (Tab. 4).

Tab. 4: Änderungen der π-Ionisierungen IE_1 bei Mono- und Bisthiomethylsubstitution

π-System (X)	IE_1 (X)	IE_1 (X-SCH_3)	IE_1 (H_3CS-X-SCH_3)
Äthylen	10.51	8.45 (2)	7.96 (3)
Benzol	9.24	8.07 (9)	7.93 (10)
Naphthalin	8.11	7.71/7.67 (13,12)	----
Butadien	9.06	----	7.48 (6)
Styrol	8.55	7.75 (15)	----

Abweichungen, wie sie für cis-β-Thiomethylstyrol (15) beobachtet werden, beruhen vermutlich auf sterischen Effekten: (15) weist nach CNDO-Rechnungen kein planares π-Gerüst auf (vgl. Abb. 2). Auch die zweiten PE-Banden der Thiomethylverbindungen sollten nach PPP- und CNDO-Rechnungen (Tab. 2 und 3) Ionisierungen aus π-Orbitalen entsprechen. Orbitaltyp und -symmetrie sind den n_S-π-Wechselwirkungsdiagrammen der Abb. 6-10 sowie Tab. 2 und 3 zu entnehmen.

Eine Zuordnung der in Richtung steigender Ionisierungsenergien anschließenden Banden der PE-Spektren (Abb. 3-5) bereitet demgegenüber Schwierigkeiten, da sie in der Regel überlagert und nur mäßig strukturiert auftreten. Der Vergleich von Bandenform, -intensität und substituentenabhängigen Verschiebungseffekten kann somit nur empirische Anhaltspunkte für eine Spektreninterpretation liefern. Hier bieten PPP(π)- und modifizierte CNDO (σ+π)-Rechnungen eine wertvolle Hilfe. Derartige unter Berücksichtigung experimenteller und theoretischer Ergebnisse mit Vorbehalten vorgenommene Zuordnungen, die sich besonders auf π-Orbitale konzentrieren, enthält Tab. 2 und 3. Bei den experimentellen IE_v-Werten wurden - soweit möglich - gesicherte Orbitalsymmetrien oder solche aus ab initio-Rechnungen mit auf-

genommen. Anhand der AO-Koeffizienten an den Substitutionszentren der Grundkörper lassen sich qualitativ die zu erwartenden Bandenverschiebungen abschätzen (vgl. Abb. 6-10) und numerisch durch die Vorhersagen zweier prinzipiell verschiedener theoretischer Modelle überprüfen.

Beide Rechenverfahren liefern bezüglich der π-Orbitale die gleiche Orbitalreihenfolge. Zwischen die höchsten besetzten π-Niveaus sind nach CNDO-Rechnungen σ-Orbitale eingelagert, die sich jedoch in den PE-Spektren nur schwer identifizieren lassen, da sie im Bereich zahlreicher Bandenüberlagerungen des "σ-π-Gebirges" auftreten. Auch die numerische Übereinstimmung berechneter und gemessener Ionisierungsenergien ist, wie Tab. 2 und 3 zeigen, durchwegs befriedigend. Größere Abweichungen werden erst bei tieferliegenden π-Orbitalen aufgrund modellbedingter Artefakte sowie erschwerter Bandenlokalisierung beobachtet. Überdies nehmen die Fehlergrenzen von Koopmans' Theorem bei steigenden IE-Werten zu, da in zunehmendem Maße Gerüstumordnungen während des Ionisierungsvorganges auftreten können [36].

Tab. 2 und 3 zeigen weiterhin, daß der Einfluß unbesetzter Schwefel-3d-Orbitale (spd-Basis) der Thiomethylgruppen auf die einzelnen CNDO-Orbitalenergien relativ gering ist. Die durch Einbeziehung der d-Orbitale bedingten Energieänderungen bewirken keine Änderungen der Orbitalreihenfolge und führen zu Absenkungen oder Anhebungen der π- und σ-Orbitale um maximal ~0.5 eV. Im Gegensatz dazu werden unbesetzte Orbitale durch die hochliegenden 3d-Orbitale erheblich beeinflußt, was sich in entsprechenden Abnahmen der elektronischen Anregungsenergien äußert.

DIPOLMOMENTE

Tab. 5 enthält einen Vergleich gemessener sowie nach dem PPP-π- und modifizierten CNDO/2-σ/π-verfahren berechneter Dipolmomente.

Tab. 5: Experimentelle und berechnete Dipolmomente thiomethylsubstituierter π-Systeme.

Verbindung	PPP [a]	CNDO (sp)	CNDO (spd)	Experiment
2	1.53	2.79	1.86	1.18[57], 1.14[26]
4	1.45	4.64	3.13	----
8	1.16	2.55	1.47	1.19[58]
9	1.54	2.54	2.07	1.31[59], 1.38[58]
12	1.74	2.38	1.81	1.27[58,60]
13	1.80	2.38	2.10	----
15	1.66	2.67	1.73	----

a) unkorrigiertes π-Moment

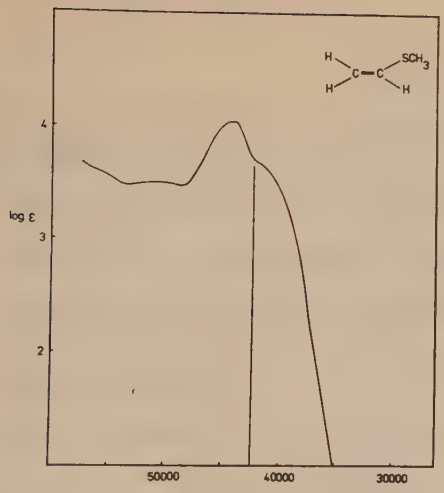
Trotz der vereinfachenden Annahme nur einer repräsentativen Konformation werden die Gesamtmomente durch das CNDO-Modell bei Berücksichtigung der Schwefel-3d-Orbitale im Basissatz in befriedigender Übereinstimmung mit experimentellen Daten reproduziert. Im spd-Basissatz erfolgt gegenüber der sp-Basis eine deutliche Reduzierung des Gesamtmoments, da der hinzukommende Einzelterm des pd-Überlappungsbeitrags zum Dipolmoment dem Donatoreffekt des Schwefels entgegengerichtet ist. Gleichzeitig führt die d-Akzeptorfunktion zu einer Negativierung des π-Systems und damit einer Zunahme des Ladungsdichtebeitrags zum Gesamtmoment. Ursache der jeweils um ~50% zu hoch berechneten Werte könnte eine ungenügende 3d-Orbitalparametrisierung mit gleichen 3s-, p- und d-Slaterexponenten sein. Weitere Hinweise hierfür liefert der Vergleich gemessener und berechneter UV-Anregungsenergien. Bei Vernachlässigung der 3d-Orbitale resultiert eine starke

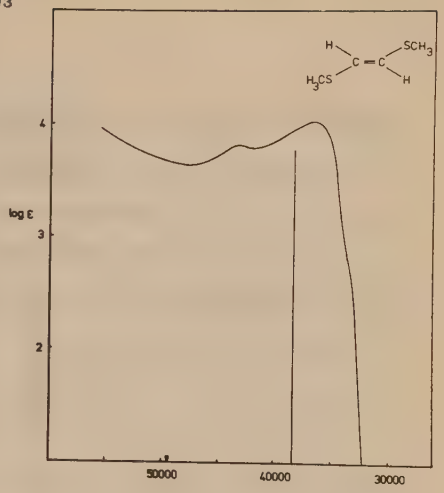
Zunahme der Gesamtmomente, da die dem induktiv-konjugativen Donator entgegengerichtete d-Akzeptorwirkung wegfällt. Den überwiegenden Beitrag von π-Momenten zum gemessenen σ+π-Dipolmoment zeigt die relativ befriedigende Übereinstimmung der PPP- und Experimentalwerte.

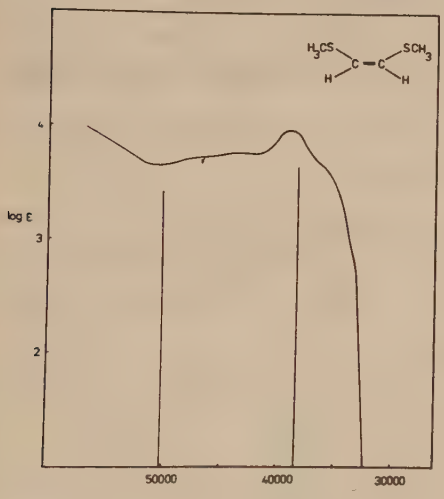
UV-SPEKTREN

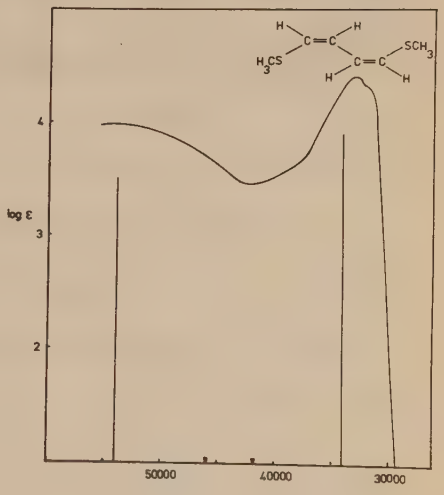
Eine Berechnung der elektronischen Anregungsenergien und relativen Oszillatorstärken liefert im PPP-Modell für bis zu 30 berücksichtigte, einfach angeregte Singulett-Zustände aus maximal 6 besetzten und 5 unbesetzten SCF-Energieniveaus, die in Abb. 11 und 12 gezeigten Ergebnisse. Die Abbildungen 11 und 12 veranschaulichen die im Bereich 20000-60000 cm^{-1} aufgenommenen UV-Spektren sowie die durch vertikale Striche gekennzeichneten PPP-Anregungsenergien. Die Strichlänge ist proportional der berechneten Oszillatorstärke ($lg\ f \cdot 10^4$), verbotene Übergänge sind durch Dreiecke auf der Grundlinie markiert.

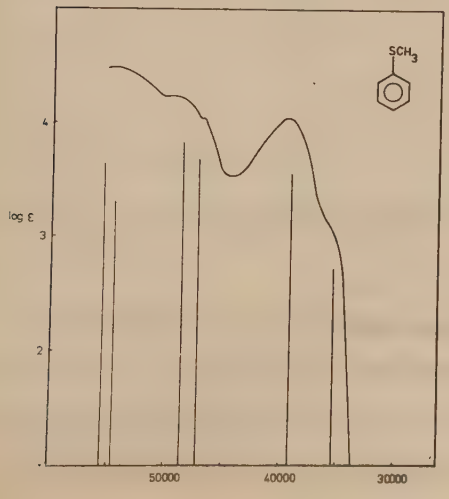
Abb. 11: UV-Spektren und PPP-Anregungsenergien von Thiomethylderivaten des Äthylens, Butadiens und Benzols (siehe gegenüberliegende Seite)

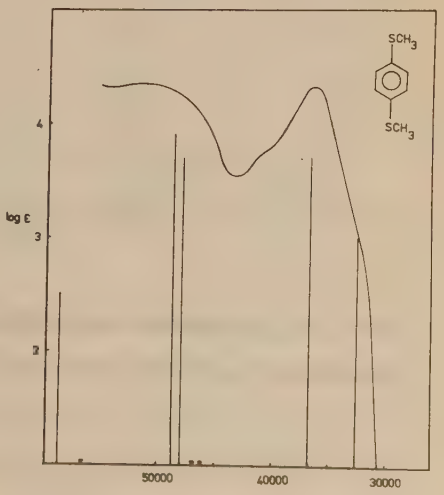

log ε
4
3
2
50000
40000
30000


log ε
4
3
2
50000
40000
30000


log ε
4
3
2
50000
40000
30000


log ε
4
3
2
50000
40000
30000


log ε
4
3
2
50000
40000
30000


log ε
4
3
2
50000
40000
30000

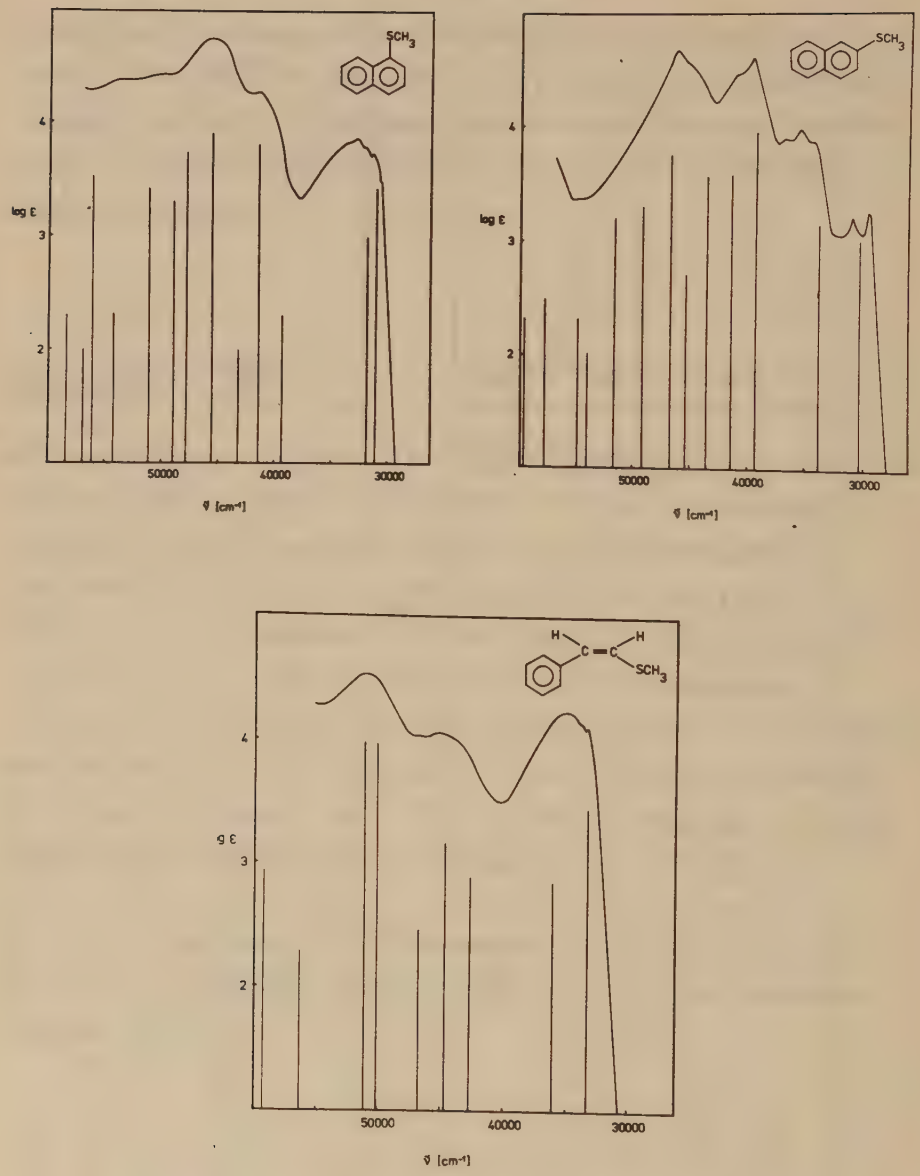


Abb. 12: UV-Spektren und PPP-Anregungsenergien von Thiomethyl-derivaten des Naphthalins und Styrols (ω=25°)

Wie ersichtlich werden vor allem die UV-Spektren der cyclischen Derivate (Abb. 11 und 12) in allen Einzelheiten (Bandenlage, -intensität) durch die SCF-CI (PPP)-Rechnungen vorzüglich beschrieben. An einigen Benzol- und Naphthalinderivaten früher mit anderen Parametrisierungen durchgeführte Berechnungen [7,8] stehen damit in gutem Einklang. Anhaltspunkte für eine nach höheren Frequenzen hin auftretende Bandenfolge $n\rightarrow\pi^*<{}^1L_b<{}^1L_a<{}^1B$ [11] der Thiomethylbenzole und -naphthaline ließen sich nicht gewinnen. Zwar weisen die höchsten besetzten, am längstwelligen Übergang beteiligten π-Orbitale jeweils beträchtliche Koeffizientenbeiträge des Schwefels auf, doch handelt es sich stets um über das Gesamtsystem delokalisierte Molekülorbitale mit Schwefel als π-Donator. Die befriedigende Übereinstimmung bestätigt vielmehr eine korrekte Zuordnung der UV-Banden von aromatischen Thiomethylverbindungen mit einer gegenüber Benzol bzw. Naphthalin deutlich verschobenen Sequenz ${}^1L_b$, ${}^1L_a$, ${}^1B$ sowie den erwarteten Intensitätsverhältnissen und Polarisationsrichtungen [10]. Mit Ausnahme der Benzolderivate 8 und 9 sowie des Naphthalinderivats 13 entsprechen den längstwelligen $\pi\rightarrow\pi^*$-Übergängen thiomethylsubstituierter π-Systeme jeweils Zustände aus ungemischten ψ_1^{-1}-Konfigurationen (Nummerierung siehe Abb. 6-10). Die Anregung verläuft aus über das Gesamtsystem delokalisierten MOs - unter Ladungsverschiebung vom Schwefel in das π-System - in entsprechende antibindende Energieniveaus. In den Benzolderivaten 8-10 erfolgt abweichend eine Anregung in ein lokales, asymmetrisches e_{2g}-Benzolorbital.

Thiomethylsubstitution des Styrols führt zu Verdrillung der Thiomethylvinylgruppe um $\omega\sim25^\circ$ (Abb. 2) aus der Benzolringebene sowie zu einer bathochromen Verschiebung der längs der Molekülachse polarisierten Charge-Transfer-(${}^1L_a$) Bande um 7000 cm^{-1}.

Erfahrungsgemäß sind für kleinere, offenkettige Systeme keine in gleicher Weise befriedigenden Übereinstimmungen berechneter und experimenteller Anregungsenergien zu erwarten. Die Abweichungen belaufen sich hier auf bis zu 5000 cm^{-1}. In 3 und 4 experimentell bei 42900 bzw. 39400 und 43300 cm^{-1} auftretende Maxima oder Schultern werden im π-Modell nicht erfaßt. Sie könnten σ-Anregungen entsprechen, zumal hier den obersten π-Orbitalen zahlreiche σ-Niveaus eingelagert sind, was bei der relativ geringen Zahl besetzter Orbitale und möglicher Banden deutlich beobachtbar wird.

Zur Überprüfung der durch PPP-Rechnungen gegebenen $\pi \rightarrow \pi^*$-Bandenzuordnungen sowie zur Klärung der Herkunft weiterer UV-Banden, die möglicherweise $\pi \rightarrow \sigma^*$-, $\sigma \rightarrow \pi^*$- oder $\sigma \rightarrow \sigma^*$-Absorptionen entsprechen, wurden CNDO-CI-Rechnungen mit dem eingangs beschriebenen modifizierten Modell durchgeführt. Neben Hinweisen auf die Aussagemöglichkeiten dieses Verfahrens bezüglich der angeregten Zustände im Rahmen der vorgenommenen Parametrisierung erschien hier eine Untersuchung des Einflusses unbesetzter Schwefel-d-Orbitale besonders interessant. Abb. 1 zeigt, daß nennenswerte Effekte in Thiomethylverbindungen - wenn überhaupt - nur auf hochliegende unbesetzte Energieniveaus und damit auf die Anregungsenergien zu erwarten sind. Absorptionen unter Beteiligung von σ- oder σ^*-Niveaus sollten ausgeprägt vorwiegend in den bandenarmen UV-Spektren kleiner π-Systeme (Äthylen-, Butadienderivate) zu finden sein. In den Spektren der Benzol- und Naphthalinderivate bereitet eine Zuordnung häufig intensitätsschwacher $\pi \rightarrow \sigma^*$- oder $\sigma \rightarrow \pi^*$-Übergänge bei der Vielzahl auftretender $\pi \rightarrow \pi^*$-Maxima Schwierigkeiten. Einen Vergleich der aus den UV-Spektren entnommenen Absorptionsmaxima und Extinktionen mit Anregungsenergien und Oszillatorstärken aus CNDO-CI-Rechnungen enthält Tab. 6.

Tab. 8: UV-Absorptionsmaxima ν^{UV} (cm^{-1})/ε($l \cdot Mol^{-1} \cdot cm^{-1}$) sowie CNDO-CI-Anregungsenergien ΔE(cm^{-1}) und -Oszillatorstärken f von Thiomethylverbindungen

Verbindung	CNDO (sp) [a]				ν^{UV}	ε(f)	CNDO (spd) [a]			ν^{UV}	ε(f)
		ΔE		f			ΔE		f		
1	B_{3u}	52700	$\pi \rightarrow \pi^*$	0.34	62000	(0.3) [67]					
	B_{3g}	65700	$\sigma \rightarrow \pi^*$	0.0							
	B_{1g}	67900	$\pi \rightarrow \sigma^*$	0.0							
2					~41000	~4600 s	29100	$\pi \rightarrow \sigma^*$	0.0		
		49200	$\pi \rightarrow \pi^*$	0.41	44800	13000	33500	$\pi \rightarrow \sigma^*$	0.0	~41000	~4600 s
		55800	$\pi \rightarrow \sigma^*$	0.0	~51000	~3100	43000	$\pi \rightarrow \pi^*$	0.23	44800	13000
							51200	$\pi \rightarrow \pi^*$	0.01	~51000	~3100
							52600	$\pi \rightarrow \sigma^*$	0.0		
							57100	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	0.32		
3	B_u	45500	$\pi \rightarrow \pi^*$	0.44	36700	9400	A_u	29100	$\pi \rightarrow \sigma^*$	0.0	
					42900	5500	B_g	32300	$\pi \rightarrow \sigma^*$	0.0	
	B_g	53500	$\pi \rightarrow \sigma^*$	0.0			B_g	35300	$\pi \rightarrow \sigma^*$	0.0	
	B_g	58400	$\sigma \rightarrow \pi^*$	0.0			A_u	37300	$\pi \rightarrow \sigma^*$	0.0	
	A_u	58750	$\pi \rightarrow \sigma^*$	0.0			B_u	40300	$\pi \rightarrow \pi^*$	0.45	36700	9400
							A_g	48700	$\pi \rightarrow \pi^*$	0.0	42900	5500
4					35700	3900 s	B_2	25000	$\pi \rightarrow \sigma^*$	0.0	
	B_1	46060	$\pi \rightarrow \pi^*$	0.45	39400	9100	A_2	31300	$\pi \rightarrow \sigma^*$	0.0	
	A_2	53500	$\pi \rightarrow \sigma^*$	0.0	(49300 | 5300)	A_2	36000	$\pi \rightarrow \sigma^*$	0.0	35700	3900
	B_2	58000	$\pi \rightarrow \sigma^*$	0.0			B_2	36000	$\pi \rightarrow \sigma^*$	0.0	
	A_2	58700	$\sigma \rightarrow \pi^*$	0.0			B_1	41200	$\pi \rightarrow \pi^*$	0.35	39400	9100
	A_1	59600	$\pi \rightarrow \pi^*$	0.06			A_1	47500	$\pi \rightarrow \pi^*$	0.06	43300	5300
5	B_u	45200	$\pi \rightarrow \pi^*$	0.90	47600	(0.4) [68]					
	A_g	56800	$\pi \rightarrow \pi^*$	0.0	57100	(~0)					
	A_u	60100	$\sigma \rightarrow \pi^*$	0.0							
6	B_u	40400	$\pi \rightarrow \pi^*$	0.85	33000	25700	A_u	31300	$\pi \rightarrow \sigma^*$	0.0	
	A_g	51300	$\pi \rightarrow \pi^*$	0.0	54000	10000	B_g	32900	$\pi \rightarrow \sigma^*$	0.0	
	A_g	54200	$\pi \rightarrow \pi^*$	0.0			B_u	36900	$\pi \rightarrow \pi^*$	0.70	33000	25700
	A_u	55450	$\sigma \rightarrow \pi^*$	0.0			B_g	38600	$\pi \rightarrow \sigma^*$	0.0	
	A_u	56000	$\pi \rightarrow \sigma^*$	0.0			A_u	41000	$\pi \rightarrow \sigma^*$	0.0	
							A_g	44700	$\pi - \pi^*$	0.0	
							A_g	51800	$\pi \rightarrow \pi^*$	0.0	
							A_u	54000	$\sigma \rightarrow \pi^*$	0.0	
							B_u	56600	$\pi \rightarrow \pi^*$	0.26	54000	10000
							B_g	58900	$\sigma \rightarrow \pi^*$	0.0	

Tab. 6 (Fortsetzung): UV-Absorptionsmaxima $\nu^{UV}(cm^{-1})/\varepsilon(l \cdot Mol^{-1} \cdot cm^{-1})$ sowie CNDO-CI-Anregungsenergien $\Delta E(cm^{-1})$ und -Oszillatorstärken f von Thiomethylverbindungen

Verbindung	CNDO (sp) a)						CNDO (spd) a)					
		ΔE		f	ν^{UV}	ε(f)		ΔE		f	ν^{UV}	ε(f)
7	B_{2u}	38500	$\pi \rightarrow \pi^*$	0.0	37200	11 b)						
	B_{1u}	40250	$\pi \rightarrow \pi^*$	0.0	49000	8800						
	E_{1u}	58000	$\pi \rightarrow \pi^*$	1.20	54300	68000						
	E_{1u}'	58000	$\pi \rightarrow \pi^*$	1.20								
	A_{1u}	59500	$\sigma \rightarrow \pi^*$	0.0								
	E_{2u}	60000	$\sigma \rightarrow \pi^*$	0.0								
	E_{2u}'	60000	$\sigma \rightarrow \pi^*$	0.0								
8					34700	400	B_2	27800	$\pi \rightarrow \sigma^*$	0.0		
					35700	610	B_1	37500	$\pi \rightarrow \pi$	0.0	34700	400
	B_1	37400	$\pi \rightarrow \pi^*$	0.01	36800	630					35700	610
	A_1	38600	$\pi \rightarrow \pi^*$	0.02	42400	8300					36800	630
	A_1	54560	$\pi \rightarrow \pi^*$	1.00	47800	14200	A_1	37900	$\pi \rightarrow \pi^*$	0.04	42400	8300
					48900	21000	B_2	38100	$\pi \rightarrow \sigma^*$	0.0		
	B_1	55900	$\pi \rightarrow \pi^*$	0.99	50000	19200	A_1	51300	$\pi \rightarrow \pi^*$	0.50	47800	14200
					50700	18000					48900	21000
	B_2	57000	$\sigma \rightarrow \pi^*$	0.0			B_2	54300	$\sigma \rightarrow \pi^*$	0.0		
	A_2	57900	$\sigma \rightarrow \pi^*$	0.0			B_1	55000	$\pi \rightarrow \pi^*$	0.89	50000	19200
	B_2	59400	$\sigma \rightarrow \pi^*$	0.0							50700	18000
							A_2	57300	$\sigma \rightarrow \pi^*$	0.0		
9	B_1	37300	$\pi \rightarrow \pi^*$	0.01	34000	460	A_2	30300	$\pi \rightarrow \sigma^*$	0.0		
	A_1	38600	$\pi \rightarrow \pi^*$	0.02	39300	9900	B_2	35000	$\pi \rightarrow \sigma^*$	0.0		
	A_1	53700	$\pi \rightarrow \pi^*$	0.90	46600	9100	B_1	37400	$\pi \rightarrow \pi^*$	0.0	34000	460
	B_1	55600	$\pi \rightarrow \pi^*$	0.90	49000	14800	A_1	37600	$\pi \rightarrow \pi^*$	0.05	39300	9900
	B_2	56100	$\sigma \rightarrow \pi^*$	0.0			A_1	48600	$\pi \rightarrow \pi^*$	0.34	46600	9100
	A_2	57500	$\sigma \rightarrow \pi^*$	0.0			B_2	53300	$\sigma \rightarrow \pi^*$	0.0		
	B_2	58300	$\pi \rightarrow \sigma^*$	0.0			B_1	54300	$\pi \rightarrow \pi^*$	0.77	49000	14800
	B_2	59250	$\sigma \rightarrow \pi^*$	0.0			A_2	56850	$\sigma \rightarrow \pi^*$	0.0		
	A_1	60100	$\pi \rightarrow \pi^*$	0.23	54000	25500	A_1	59150	$\pi - \pi^*$	0.96	54000	25500

Tab. 6 (Fortsetzung): UV-Absorptionsmaxima $\nu^{UV}(cm^{-1})/\varepsilon(l \cdot Mol^{-1} \cdot cm^{-1})$ sowie CNDO-CI-Anregungsenergien $\Delta E(cm^{-1})$ und -Oszillatorstärken f von Thiomethylverbindungen

Verbindung	CNDO (sp) [a]						CNDO (spd) [a]					
	ΔE			f	ν^{UV}	ε(f)	ΔE			f	ν^{UV}	ε(f)
10	B_u	36100	π → π*	0.02	33000	~1800	B_u	36400	π → π*	0.0	33000	~1800
	B_u	37100	π → π*	0.06	36300	21600	B_u	35900	π → π*	0.15	36300	21600
	B_u	53400	π → π*	1.14	51800	22200	B_g	38400	π → σ*	0.0		
	B_u	54800	π → π*	0.90			A_u	38500	π → σ*	0.0		
	A_g	55150	π → π*	0.0			A_u	42600	π → σ*	0.0		
	A_u	55750	σ → π*	0.0			B_g	42700	π → σ*	0.0		
	A_u	55900	σ → π*	0.0			A_g	49900	π → π*	0.0		
							B_u	51000	π → π*	0.86	51800	22200
							A_u	52500	σ → π*	0.0		
							B_u	53400	π → π*	0.81		
11	B_{3u}	33100	π → π*	0.01	31200	17 [c]						
	B_{1u}	32800	π → π*	0.13	35000	3700						
	B_{2g}	43300	π → π*	0.0								
	A_g	46700	π → π*	0.0								
	B_{3u}	50000	π → π*	2.21	45300	117000						
	B_{3g}	50700	σ → π*	0.0								
	B_{1u}	51500	π → π*	0.65								
12		32200	π → π*	0.16	31300	5420		31900	π → π*	0.19	31300	5420
					32000	6400 s					32000	6400 s
		33100	π → π*	0.02	32600	7600		33200	π → π*	0.01	32600	7600
		41800	π → π*	0.01	41600	18700 s		39400	π → σ*	0.0		
		45800	π → π*	0.06				41300	π → π*	0.03	41600	18700 s
		48600	π → π*	0.26	45500	55000		43250	π → σ*	0.0		
		49650	π → π*	1.79	53800	23500		45600	π → π*	0.03		
		50600	σ → π*	0.0				47000	π → π*	0.09	45500	55000
								49300	π → π*	1.80	53800	23500

Tab. 6 (Fortsetzung): UV-Absorptionsmaxima $\nu^{UV}(cm^{-1})/\varepsilon(l \cdot Mol^{-1} \cdot cm^{-1})$ sowie CNDO-CI-Anregungsenergien $\Delta E(cm^{-1})$ und -Oszillatorstärken f von Thiomethylverbindungen

Verbindung	CNDO (sp) a)					CNDO (spd) a)				
	ΔE		f	ν^{UV}	ε(f)	ΔE		f	ν^{UV}	ε(f)
13	32200	$\pi \rightarrow \pi^*$	0.10	28700	1800	32100	$\pi \rightarrow \pi^*$	0.10	28700	1800
	32900	$\pi \rightarrow \pi^*$	0.0	30800	1600 d)	32900	$\pi \rightarrow \pi^*$	0.0	30800	1600 d)
	43100	$\pi \rightarrow \pi^*$	0.04	35500	9600	33950	$\pi \rightarrow \sigma^*$	0.0		
	45800	$\pi \rightarrow \pi^*$	0.03			42400	$\pi \rightarrow \pi^*$	0.33	35500	9600
	47500	$\pi \rightarrow \pi^*$	1.80	39700	40600	45650	$\pi \rightarrow \pi^*$	0.83	39700	40600
				41000	29000	45900	$\pi \rightarrow \pi^*$	0.20	41000	29000
	49500	$\sigma \rightarrow \pi^*$	0.0			48600	$\sigma \rightarrow \pi^*$	0.0		
	50100	$\pi \rightarrow \pi^*$	0.70	44600	31000	49400	$\pi \rightarrow \pi^*$	0.80	44600	31000
	53000	$\pi \rightarrow \pi^*$	0.17	46300	47000	51100	$\pi \rightarrow \sigma^*$	0.0		
						52500	$\pi \rightarrow \pi^*$	0.44	46300	47000
14	36800	$\pi \rightarrow \pi^*$	0.01	36600	750 66,69					
	36300	$\pi \rightarrow \pi^*$	0.18	40900	14800					
	46950	$\pi \rightarrow \pi^*$	0.59	50000	65000					
	54200	$\pi \rightarrow \pi^*$	0.99	51000	68000					
	56200	$\sigma \rightarrow \pi^*$	0.0							
	57700	$\pi \rightarrow \pi^*$	0.46	52900	54000					
				55600	30000					
	58200	$\sigma \rightarrow \pi^*$	0.0							
	58500	$\sigma \rightarrow \pi^*$	0.0							
15 e)	34400	$\pi \rightarrow \pi^*$	0.14	35000	17250	32200	$\pi \rightarrow \pi^*$	0.09	35000	17250
	36300	$\pi \rightarrow \pi^*$	0.0			34500	$\pi \rightarrow \sigma^*$	0.02		
	42500	$\pi \rightarrow \pi^*$	0.04	44950	11400	36400	$\pi \rightarrow \pi^*$	0.05		
	47000	$\pi \rightarrow \pi^*$	0.60	51000	33500	40000	$\pi \rightarrow \pi^*$	0.02		
	49800	$\pi \rightarrow \pi^*$	0.04			41600	$\pi \rightarrow \pi^*$	0.12	44950	11400
						47700	$\sigma \rightarrow \pi^*$	0.20	51000	33500

s = Schulter

a) Mit Ausnahme von 2 wurden jeweils Anregungsenergien E 60000 cm^{-1} aufgeführt.

b) Weitere Maxima bei 38400 (170), 39300 (250), 40200 (190), 41100 (110), 41900 (54), 42800 (31), 43700 (16), 44600 (8), 49800 (8500) und 50600 (7500) [41]

c) Weitere Maxima bei 32200 (250), 32700 (195), 32900(210), 33200 (270), 33400 (240), 33600 (295), 35300 (3700), 36400 (5600), 37600 (5000) und 38700 (3450) [41]

d) Weitere Maxima bei 34200 (7500 s) und 36900 (7900) [41]

e) $\omega = 25^{\circ}$

Für die unsubstituierten π-Systeme des Äthylens [11,13,61-65], Butadiens [11,13,54], Benzols [11,13,55], Naphthalins [11,13] und Styrols [11,13,66] wurden wiederholt Interpretationen der UV-Spektren durchgeführt. Die in Tab. 6 aufgenommenen CNDO-CI-Ergebnisse für diese Verbindungen stimmen damit überein und ermöglichen lediglich die numerische Qualität der Modellvorhersagen zu überprüfen. Die zahlenmäßige Korrespondenz berechneter und gemessener Daten ist in der Regel befriedigend und liegt innerhalb modellüblicher Abweichungen. Typisch für das CNDO-CI-Verfahren sind häufig zu langwellig errechnete $\pi\rightarrow\pi^*$-Anregungen (Tab. 6: Äthylen) oder ^1L_a-Banden (Tab. 6: Benzol). Wie schon für das PPP-Modell gezeigt sind die Zahlenwerte der ^1L_a-Anregungsenergien stark von der Wahl der Zweizentren-γ-Beziehung abhängig.

Bezüglich der $\pi\rightarrow\pi^*$-Banden der Thiomethyl-π-Systeme ergeben PPP (Abb. 11 und 12) und CNDO-CI-Rechnungen mit sp-Basissatz (Tab. 6) im wesentlichen übereinstimmende Zuordnungen, wenn auch für die CNDO-Anregungsenergien insbesondere der substituierten Äthylene und des Butadiens zu hohe Werte errechnet werden. Im Anschluß an die $\pi\rightarrow\pi^*$-Banden dieser Verbindungen sollten im Bereich >50000 cm^{-1} verbotene $\pi\rightarrow\sigma^*$- und $\sigma\rightarrow\pi^*$-Absorptionen auftreten.

Für die Schultern in den UV-Spektren der Äthylenderivate 2-4 liefern beide Modelle keine befriedigende Deutung. Eine Schwingungsstrukturierung dürfte wohl aufgrund der großen Energiedifferenzen nicht in Frage kommen. Vergleicht man die experimentellen Daten mit CNDO-CI-Rechnungen, in denen d-Elektronen im Basissatz Berücksichtigung finden (spd-Basis), so könnten diese Schultern verbotenen $\pi\rightarrow\sigma^*$-Anregungen entsprechen. Allgemein liefert dieses Modell langwellige, den $\pi\rightarrow\pi^*$-Absorptionen in der Regel vorgelagerte $\pi\rightarrow\sigma^*$-Anregungen. Die stärkere Beeinflussung der $\pi\rightarrow\sigma^*$-

gegenüber den $\pi \rightarrow \pi^*$-Anregungsenergien bei Hinzuziehung der Schwefel-d-Orbitale beruht zum Teil auf einer modellbedingten, bevorzugten Stabilisierung der σ^*-Orbitale gegenüber den π^*-Orbitalen aufgrund des größeren k_σ-Faktors (k_σ=1, k_π=0.585). Dies führt möglicherweise zu einer übertriebenen Zahl von $\pi \rightarrow \sigma^*$-Anregungen niedriger Energie. Inwieweit die angenommene d-Beteiligung indes berechtigt ist, kann nur bedingt durch Vergleich mit dem experimentellen Spektrum entschieden werden. Tab. 6 zeigt, daß ein spd-Basissatz zu verringerten $\pi \rightarrow \pi^*$-Anregungsenergien führt, die besser mit den gemessenen Daten der Hauptbanden übereinstimmen. Desgleichen werden häufig die Intensitätsverhältnisse befriedigender mit d-Beteiligung erfaßt. Die Ergebnisse der Tab. 6 liefern somit einen Hinweis auf eine mögliche Beteiligung unbesetzter Schwefel-d-Orbitale in den angeregten Zuständen thiomethylsubstituierter π-Systeme, die auf Wechselwirkungen mit unbesetzten MOs des π-Systems basiert. Diese Annahme steht nicht in Widerspruch zu den PPP-Ergebnissen, da hier eine d-Beteiligung in den Parametern in Form einer verringerten π-Donatorfähigkeit des Schwefels implizit enthalten sein kann.

ZUSAMMENFASSUNG

Geht man von der Annahme aus, daß das vorliegende CNDO-Modell, wie für zahlreiche durch andere Heteroatome substituierte π-Systeme [16-20], auch für Thiomethylderivate eine zutreffende qualitative und semiquantitative Interpretation experimenteller Daten des Grundzustandes sowie der Anregungszustände liefert, so ergeben sich bezüglich einer d-Orbitalbeteiligung folgende Aussagen:

1. Die Energien besetzter Orbitale thiomethylsubstituierter π-Systeme unterliegen nur einer geringen Beeinflussung durch unbesetzte d-Orbitale des Schwefels. Ein Vergleich mit PE-Ionisierungsenergien auf der Basis von Koopmans' Theorem ergibt bei Korrektur der Energieskala um 1.5 - 2 eV eine gute numerische Übereinstimmung.

2. Elektronische Anregungsenergien werden mit einem spd-Basissatz durch das angewandte Rechenverfahren besser beschrieben, als bei Vernachlässigung der d-Orbitale. Durch d-Wechselwirkungen werden π^*- und vor allem σ^*-Energieniveaus stabilisiert, und damit die zugehörigen $\pi \rightarrow \pi^*$- und $\pi \rightarrow \sigma^*$-Übergänge langwellig verschoben. Mit einem sp-Basissatz werden für diese Anregungsenergien insbesondere bei Äthylen- und Butadienderivaten zu hohe Werte und teils unbefriedigende Intensitätsverhältnisse errechnet.

   Der Effekt einer Thiomethylsubstitution auf die Lage der ersten $\pi \rightarrow \pi^*$-Bande in substituierten Äthylenen und Butadienen sowie der $'^1L_a'$-Bande in substituierten Aromaten, die durchwegs einem Zustand entspricht, der nahezu ungemischt aus einer ψ_1^{-1}-Konfiguration hervorgeht, nimmt mit zunehmender Orbitalzahl des π-Systems ab. Das gleiche gilt für die Ionisierungsenergie des höchsten besetzten Orbitals IE_1.

   Die vorliegenden theoretischen Ergebnisse bestätigen somit das in Abb. 1 skizzierte qualitative Modell einer geringen d-Orbital-Beeinflussung des Grundzustandes und stärkerer Effekte auf die Anregungszustände von π-Systemen mit bivalentem Schwefel als Substituenten.

LITERATUR

1 J. Kroner, D. Proch, G. Wagner und H. Bock
Chem. Ber., in Vorbereitung
vgl. auch G. Wagner, Dissertation, Univ. Frankfurt, 1971

2 D.P. Craig, A. Maccoll, R.S. Nyholm, L.E. Orgel und L.E. Sutton
J. chem. Soc. 1954, 332

D.P. Craig und E.A. Magnusson
J. chem. Soc 1956, 4895

G. Cilento
Chem. Rev. 60, 147 (1960)

K.A.R. Mitchell
Chem. Rev. 69, 157 (1969)
J. chem. Soc. A 1968, 2676

W.G. Salmond
Quart. Rev. 22,253 (1969)

E.A. Lucken: 'Structure and Bonding', Vol. 6,
Springer, Berlin 1969

A. Rauk, S. Wolfe und I.G. Csizmadia
Canad. J. Chem. 47, 113 (1969) und dort zitierte Literatur

G.L. Bendazzoli, F. Bernardi und L. Palmieri
Theoret. chim. Acta (Berlin) 17, 61 (1970) .

Entsprechende Untersuchungen für Silylsysteme:
C.J. Attridge
Organometal. Chem. Rev. A 5, 323 (1970)

3 L.P. Hammett: 'Physical Organic Chemistry'
McGraw-Hill, New York 1940

H. Staab: 'Einführung in die theoretische organische Chemie'
4. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1964

S. Ehrenson
Progr. Phys. Org. Chem. 2, 195 (1964)

C.D. Ritchie und W.F. Sager
Progr. Phys. Org. Chem. 2, 323 (1964)

E.M. Kosower: 'An Introduction to Physical Organic Chemistry'
Wiley, New York 1968, S. 49

4 W.A. Sheppard und R.W. Taft
J. Amer. chem. Soc. 94, 1919 (1972)

5 A. Zweig und J.E. Lehnsen
J. Amer. chem. Soc. 87, 2647 (1965)

A. Zweig, W.G. Hogdson und W.H. Jura
J. Amer. chem. Soc. 86, 4124 (1963)

A. Zweig, A.H. Maurer und B.G. Roberts
J. Org. Chem. 32, 1322 (1967)

6 H. Bock, G. Wagner und J. Kroner
Tetrahedron Lett. 1971, 3713 sowie dort zitierte Literatur

7 J. Fabian, A. Mehlhorn und G. Tröger
Theoret. chim. Acta (Berl.) 9, 140 (1967)

H. Hartmann und J. Fabian
Ber. Bunsenges. physik. Chem. 73, 107 (1969)

J. Dehler, H. Giovanelli, W. Amann und W. Schneider
Ber. Bunsenges. physik. Chem. 71, 655 (1967)

G. Kresze und W. Amann
Spectrochim. Acta 24A, 1283 (1968)

8 F.P. Billingsley und J.E. Bloor
Theoret. chim. Acta (Berl.) 11, 325 (1968)

9 K. Kimura und S. Nagakura
Molec. Phys. 9, 117 (1965)

10 L. Goodman und R.W. Taft
J. Amer. chem. Soc. 87, 4385 (1965)

L. Goodman und L.H. Frolen
J. chem. Phys. 30, 1361 (1959)

W.K. Musker und G.B. Savitsky
J. Phys. Chem. 71, 431 (1967)

L. Goodman, A.H. Konstam und L.H. Sommer
J. Amer. chem. Soc. 87, 1012 (1965)

11 H.H. Jaffé und M. Orchin: 'Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy', 1. Aufl. , S. 477 f, Wiley, New York 1962

J.N. Murrell: 'The Theory of the Electronic Spectra of Organic Molecules, 1. Aufl. Methuen, London 1963

12 R. Gerdil und E.A.C. Lucken
J. Amer. chem. Soc. 87, 213 (1965)

13 R.G. Parr: 'The Quantum Theory of Molecular Electronic Structure', 1. Aufl., Benjamin, New York 1963

L. Salem: 'The Molecular Orbital Theory of Conjugated Systems', 1. Aufl., Benjamin, New York 1966

H. Suzuki: 'Electronic Absorption Spectra and Geometry of Organic Molecules', 1. Aufl., Academic Press, N.Y. 1967

M. Klessinger
Fortschr. chem. Forsch. 9, 354 (1968)

M.J.S. Dewar: 'The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry', 1. Aufl., Mc. Graw-Hill, New York 1969

14 J. Del Bene und H.H. Jaffé
J. Chem. Phys. 48, 4050 (1968)
ibid. 50, 563, 1126 (1969)

15 J. Kroner und H. Bock
Theoret. chim. Acta (Berl.) 12, 214 (1968)

16 J. Kroner und W. Strack
Angew. Chem. 84, 210 (1972)
Theoret. chim. Acta (Berl.), im Druck

17 J. Kroner und W. Strack
unveröffentlichte Untersuchungen an kumulierten π-Systemen

18 J. Kroner, D. Proch, W. Fuß und H. Bock
Tetrahedron, im Druck

19 J. Kroner und D. Proch
Tetrahedron Lett., im Druck

20 J. Kroner und D. Proch, unveröffentlicht

21 H.C. Allen und K.E. Plyler
J. Amer. chem. Soc. 80, 2673 (1958)

22 O. Almenningen, O. Bastiansen und M. Traetteberg
Acta chem.Scand. 12, 1221 (1958)

23 L.E. Sutton: 'Tables of Interatomic Distances and Configurations in Molecules and Ions', Special Publications No. 11 and 18, Chemical Society, London 1958, 1965

24 Idealisierte Benzolgeometrie mit C¨C=1.397 Å und C-H=1.084 Å

25 Wie loc. cit. 24, zusätzlich C=C = 1.33 Å, C-C = 1.45 Å und C-H = 1.08 Å

26 R.E. Penn und R.F. Curl
J. Mol. Spectr. 24, 235 (1967)

D. Den Engelsen
J. Mol. Spectr. 30, 474 (1969)
ibid. 22, 426 (1967)

27 K.V.L.N. Sastry, S.D. Sass, W.V.F. Brooks und A. Bhaumik
J. Mol. Spectr. 31, 54 (1969)

28 J.A. Pople, D.P. Santry und G.A. Segal
J. Chem. Phys. 43, S129 (1965)

J.A. Pople und G.A. Segal
J. Chem. Phys. 43, S136 (1965)
ibid. 44, 3289 (1966)

J.A. Pople und D.L. Beveridge: 'Approximate Molecular Orbital Theory', 1. Aufl., McGraw-Hill, New York 1970

D.P. Santry und G.A. Segal
J. Chem. Phys. 47, 158 (1967)

29 R. Hoffmann
J. Chem. Phys. 39, 1397 (1963)
ibid. 40, 2047, 2474, 2480, 2745 (1964)

30 W. Schroth, F. Billig und H. Langguth
Angew. Chem. 77, 919 (1965)

31 J.A. Kapecki und J.E. Baldwin
J. Amer. chem. Soc. 91, 1120 (1969)

32 D.P. Santry und G.A. Segal
J. Chem.Phys. 47, 158 (1967)

33 R. Pariser und R.G. Parr
J. Chem. Phys. 21, 767 (1953)

34 K. Ohno
Theoret. chim. Acta (Berl.) 2, 213 (1964)

35 Die PE-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer-PS 16-Gerät (HeI-Lampe, elektrostatisches 127°-Sektorfeld) an der Universität Frankfurt/M. aufgenommen.

36 T. Koopmans
Physica 1, 104 (1933)

vgl. W. Richards
J. Mass Spectrom. Ion Physics 2, 419 (1969)

37 M.I. Al-Jobury und D.W. Turner
J. Chem. Soc. 1964, 4434

38 D.W. Turner: 'Advances in Physical Organic Chemistry', Vol. 4, S. 31
Academic Press, London 1966

39 A.D. Baker, C. Baker, C.R. Brundle und D.W. Turner
Int. J. Mass Spectrom. Ion Physics 1, 285 (1968)

40 M.J.S. Dewar und S.D. Worley
J. Chem. Phys. 50, 654 (1969)

41 J.H.D. Eland
Int. J. Mass Spectrom. Ion Physics 2, 471 (1969)

42 D.W. Turner, C. Baker, A.D. Baker und C.R. Brundle: 'Molecular Photoelectron Spectroscopy', 1. Aufl., Wiley, London 1970

43 C.R. Brundle, M.B. Robin, H. Basch, M. Pinsky und A. Bond
J. Amer. chem. Soc. 92, 3863 (1970)

44 G.R. Branton, D.C. Frost, T. Makita, C.A. McDowell und L.A. Stenhouse
J. Chem. Phys. 52, 802 (1970)
Phil. Trans. Roy. Soc. Lond. A 268, 77 (1970)

45 T.D. Thomas
J. Chem. Phys. 52, 1373 (1970)

46 E. Haselbach und E. Heilbronner
Helv. chim. Acta 53, 684 (1970)

47 S.D. Worley
Chem. Rev. 71, 295 (1971)

48 C.R. Brundle und M.B. Robin
J. Amer. chem. Soc. 92, 5550 (1970)

49 E. Lindholm und B. Jonsson
Chem. Phys. Lett. 1, 501 (1967)

L. Åsbrink, O. Edqvist, E. Lindholm und L.E. Selin
Chem. Phys. Lett. 5, 192 (1970)

L. Åsbrink, E. Lindholm und O. Edqvist
Chem. Phys. Lett. 5, 609 (1970)

50 A.D. Baker, D.P. May und D.W. Turner
J. Chem. Soc. B 1968, 22

A.D. Baker und D.W. Turner
Phil. Trans. Roy. Soc. Lond. A 268, 131 (1970)

51 H. Bock und W. Fuß
Angew. Chem. 83, 169 (1971)

52 J.H.D. Eland und C.J. Danby
Z. Naturforsch. 23a, 355 (1968)

53 J.W. Moskowitz und M.C. Harrison
J. Chem. Phys. 42, 1726 (1965)

W.E. Palke und W.N. Lipscomb
J. Amer. chem. Soc. 88, 2384 (1966)

M.J.S. Dewar und G. Klopman
J. Amer. chem. Soc. 89, 3089 (1967)

N.C. Baird und M.J.S. Dewar
Theoret. chim. Acta (Berl.) 9, 1 (1967)

M.B. Robin, R.R. Hart und N.A. Kuebler
J. Chem. Phys. 44, 1803 (1966)
J. Amer. chem. Soc. 89, 1564 (1967)

J.M. Sichel und M.A. Whitehead
Theoret. chim. Acta (Berl.) 11, 239 (1968)

S. Meza und U. Wahlgren
Theoret. chim. Acta (Berl.) 21, 323 (1971)

54 H. Kato, H. Konishi, H. Yamabe und T. Yonezawa
Bull. Chem. Soc. Japan 40, 2761 (1967)

R.J. Buenker und J.L. Whitten
J. Chem. Phys. 49, 5381 (1967)

L. Radom und J.A. Pople
J. Amer. chem. Soc. 92, 4786 (1970)

C.R. Brundle und M.B. Robin
J. Amer. chem. Soc. 92, 5550 (1970)

P.A. Clark
J. Chem. Phys. 54, 45 (1971)

55 J.M. Schulman und J.W. Moskowitz
J. Chem. Phys. 43, 3287 (1965)
M.D. Newton, F.P. Boer und W.N. Lipscomb
J. Amer. chem. Soc. 88, 2367 (1966)

P.A. Clark und J.L. Ragle
J. Chem. Phys. 46, 4235 (1967)

S.D. Peyerimhoff und R.J. Buenker
Theoret. chim. Acta (Berl.) 19, 1 (1970)

M.J.S. Dewar, E. Haselbach und S.D. Worley
Proc. Roy. Soc. A 315, 431 (1970)

U. Gelius, C.J. Allan, G. Johansson, H. Siegbahn,
D.A. Allison und K. Siegbahn
Physica Scripta 3, 237 (1971)

56 R.J. Buenker und S.D. Peyerimhoff
Chem. Phys. Lett. 3, 37 (1969)

57 J. Fabian, H. Kröber und R. Mayer
Spectrochim. Acta 24A, 727 (1968)

58 H. Lumbroso und C. Marschalk
J. Chim. Phys. 49, 385 (1952)

59 V. Baliah und M. Uma
Tetrahedron 19, 455 (1963)

60 H. Lumbroso und C. Marschalk
J. Chim. Phys. 48, 123 (1951)

61 R.S. Berry
J. Chem. Phys. 38, 1934 (1963)

62 R.R. Hart und M.B. Robin
Theoret. chim. Acta (Berl.) 3,375 (1965)

M.B. Robin, R.R. Hart und N.A. Kuebler
J. Chem. Phys. 44, 1803 (1966)

63 M.B. Robin, H. Basch, N.A. Kuebler, B.E. Kaplan und J. Meinwald
J. Chem. Phys. 48, 5037 (1968)

64 V. Kaldor und I. Shavitt
J. Chem. Phys. 48, 191 (1968) und dort zitierte Literatur

65 D.R. Salahub
Theoret. chim. Acta (Berl.) 22, 330 (1971)

66 K. Kimura und S. Nagakura
Theoret. chim. Acta (Berl.) 3, 164 (1965)

67 J.R. Platt, H.B. Klevens und W.C. Price
J. Chem. Phys. 17, 466 (1949)

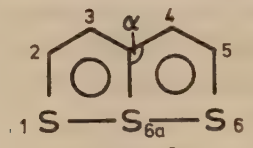
68 C.R. Brundle und M.B. Robin
J. Amer. chem. Soc. 92, 5550 (1970)

vgl. auch W.C. Price und A.D. Walsh
Proc. Roy. Soc. A 174, 220 (1940)

69 H.H. Perkampus: 'UV-Atlas organischer Verbindungen',
1. Aufl., Band 1-5, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr.
1966 - 1968

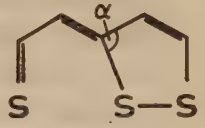
3.3 ZUR GEOMETRIE DES 6a-THIATHIOPHTHENS +

Trotz zahlreicher experimenteller [1-6] und theoretischer Argumente [7-10] ist die Geometrie des 6a-Thiathiophthens (1) nach wie vor Gegenstand der Diskussion.



(α=118.5°)

C_{2v}



(α<118.5°)

C_s

(1)

Während chemische Befunde [1], Röntgenstrukturdaten [2] und CNDO/2-Minimisierungen der Gesamtenergie [8,10] für (1) und 2,5-substituierte Derivate eine symmetrische (C_{2v}-) Struktur nahelegen, scheinen Polarisationsgrad- [4], Photoelektronen(PE)- [9] und Röntgenphotoelektronen(ESCA)-Spektren [9] Hinweise auf das Vorliegen einer unsymmetrischen (C_s-) Struktur zu liefern. Eine Diskussion anhand von Potentialkurven [11] zeigt jedoch, daß eine eindeutige Festlegung zugunsten einer C_{2v}-Geometrie aus Röntgenstrukturdaten nicht möglich ist. Die Interpretation der PE-Spektren des Thiathiophthens und einiger Derivate durch Gleiter et al. [9] basiert auf EHT- und CNDO/2-Rechnungen unter Vernachlässigung unbesetzter Schwefel-3d-Orbitale. Die aufgrund der Spektren postulierte Reihenfolge der obersten besetzten Orbitale (π_1,n,π_2) wird durch die angewandten Verfahren nur bei Annahme einer C_s-Symmetrie wiedergegeben.

In dem vorliegenden Beitrag möchten wir zeigen, daß erst eine Einbeziehung von Schwefel-d-Orbitalen (spd-Basis) die experimentellen Ionisierungs- [9] und Anregungsenergien [1] befriedigend

reproduziert. Zu diesem Zweck stellen wir neue Schwefelparameter für das modifizierte CNDO-CI-Verfahren [12] vor, die sich bei der Diskussion kumulierter π-Systeme mit Schwefel als Heteroatom [13] sowie thiomethylsubstituierter π-Systeme [14] sehr gut bewährten.

Zur Berechnung der Orbital- und Anregungsenergien von Thiathiophthen (1) und 2,5-Dimethylthiathiophthen (2) diente das modifizierte CNDO/2-Verfahren [12], in dem empirische Parameter (k_σ=1, k_π=0.585) π-Wechselwirkungen im Vergleich zu σ-Wechselwirkungen reduzieren. Im spd-Basissatz wurde ein weiterer Parameter (k_δ) für die δ-Überlappung der d-Orbitale eingeführt. Eine Variation über einen großen Bereich ($0.2 \leq k_\delta \leq 5$) blieb jedoch ohne nennenswerten Einfluß auf die Lage der einzelnen Energieniveaus. Zur Berechnung von Ionisierungs- und Anregungsenergien [13,14] erwiesen sich die im folgenden eingesetzten Parameter als geeignet:

$$\beta_S^o = -16.00 \text{ eV} \quad \text{und} \quad \gamma_{SS} = 10.50 \text{ eV}.$$

Zweizentren-Elektronenabstoßungsintegrale γ_{AB} erhielten wir über die Ohno-Beziehung [15]. Die eingesetzten Molekülkoordinaten basieren auf Strukturangaben von Bezzi et al. [3].

Bei einer Verschiebung des zentralen Schwefelatoms längs der S_1S_6-Achse ($118.5^o \geq \alpha \geq 100^o$, vgl.(1)) wird, wenn d-Orbitale vernachlässigt werden (sp-Basis), auch im modifizierten CNDO-Verfahren die gleiche Orbitalreihenfolge n, π_1, π_2 wie in anderen Modellen [9] erhalten. Eine Vertauschung der beiden höchsten besetzten MOs erfolgt erst bei $\alpha \lesssim 105^o$ (Abb. 1). Demgegenüber resultiert mit einem spd-Basissatz über den gesamten Winkelbereich die aufgrund der PE-Spektren postulierte Orbitalsequenz π_1, n, π_2 (Abb. 1). Die berechnete Orbitalenergiedifferenz $\Delta\pi_1 n$ ist für $C_{2v} \rightarrow C_s$ entsprechend der PE-Bandenaufspaltung von 0.16 eV

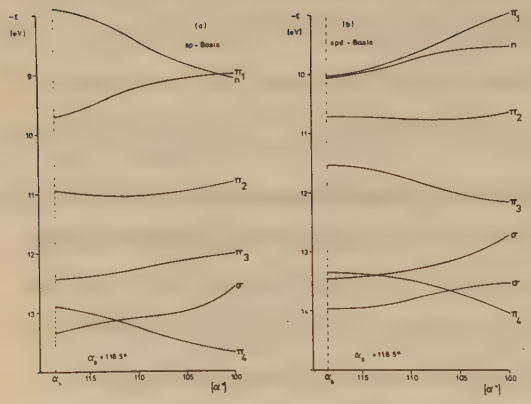


Abb. 1: Orbitalenergien der höchsten besetzten MOs von Thiathiophthen als Funktion von α

durchwegs gering. Die deutliche Stabilisierung des n-Orbitals und Absenkung unter π_1 beruht auf σ-Wechselwirkungen von p_x mit d_{z^2} und $d_{x^2-y^2}$-Orbitalen des zentralen Schwefels (Abb. 2). Im Vergleich hierzu ist der Einfluß einer d-Orbital-Einbeziehung auf die π-Niveaus - z.T. wegen $k_\pi < k_\sigma$ - geringer.

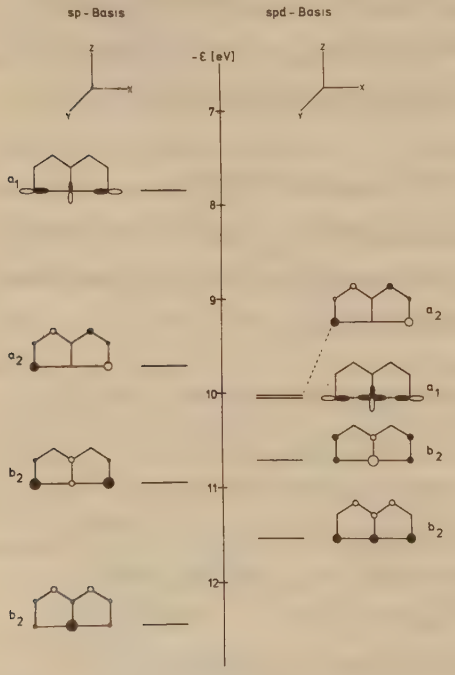


Abb. 2: CNDO-Orbitaldiagramme des Thiathiophthens (C_{2v}-Symmetrie) mit sp- und spd-Basissatz

Eine befriedigende numerische Übereinstimmung berechneter [16] und gemessener Ionisierungsenergien des Thiathiophthens (1) und 2,5-Dimethylthiathiophthens (2) wird nur mit einem spd-Basissatz erzielt (Tabelle). Die gegenübergestellten Daten liefern weiterhin - ohne eine zahlenmäßige Korrelation überzubewerten - Hinweise auf das Vorliegen

einer C_s-Struktur.

Tabelle: Orbitalenergien ε' (eV)[a] und PE-Ionisierungsenergien IE (eV) von Thiathiophthen (1) und 2,5-Dimethylthiathiophthen (2)

		C_{2v}		C_s		
		ε_{sp}	ε_{spd}	ε_{sp}	ε_{spd}	IE [9]
(1)	π_1	8.22	8.53	7.55	7.85	8.11
	n	6.34	8.55	7.29	8.10	8.27
	π_2	9.45	9.21	9.48	9.26	9.58
	π_3	10.94	10.03	10.64	10.53	10.01
(2)	π_1	8.05	7.30	7.37	7.71	7.73
	n	6.14	7.30	6.93	7.79	7.90
	π_2	9.24	8.91	9.18	8.96	9.08
	π_3	10.70	9.89	10.23	10.07	9.53

a) $\varepsilon' = -\varepsilon - 1.5$ (eV) [14]

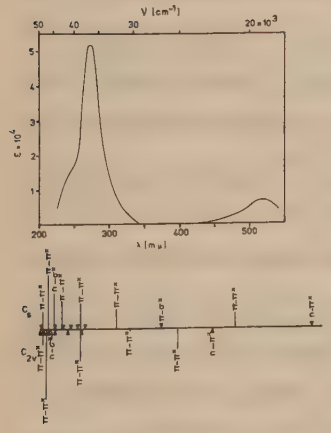


Abb. 3: UV-Spektrum und CNDO-CI-Anregungsenergien des 2,5-Dimethylthiathiophthens

Desgleichen werden die wesentlichen Merkmale des UV-Spektrums von (2) nur mit einem spd-Basissatz wiedergegeben. Abb. 3 enthält einen Vergleich des experimentellen Spektrums mit berechneten Anregungsenergien und relativen Oszillatorstärken (spd-Basis) für die symmetrische und unsymmetrische Struktur.

Das Intensitätsverhältnis der ersten und zweiten Bande sowie das Fehlen einer intensiven Absorption im Bereich ~25000 cm^{-1} entspricht weitgehend den Ergebnissen der CI-Rechnung

für eine C_s-Struktur.

Die vorliegende Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft unterstützt. Herrn Prof. Dr. H. Behringer (Universität München) danken wir für die Überlassung des UV-Spektrums.

Literatur

+ J. Kroner und D. Proch, Tetrahedron Lett., in Vorber.

1 H. Behringer, M. Ruff und R. Wiedenmann, Chem. Ber. 97, 1732 (1964); G. Pfister-Guillouzo und N. Lozac'h, Bull. Soc. chim. France 1963, 153.

2 L.K. Hansen und A. Hordvik, Acta chem. Scand. 24, 2246 (1970).

3 S. Bezzi, M. Mammi und C. Garbuglio, Nature 182, 247 (1958).

4 R. Gleiter, D. Schmidt und H. Behringer, Chem. Comm. 1971, 525.

5 P.L. Johnson und I.C. Paul, Chem. Comm. 1969, 1014.

6 Eine ausführliche Übersicht gibt: E. Klingsberg, Quart. Rev. 23,537 (1969).

7 R. Gleiter und R. Hoffmann, Tetrahedron 24, 5899 (1968).

8 D.T. Clark und D. Kilcast, Tetrahedron 27, 4367 (1971).

9 R. Gleiter, V. Hornung, B. Lindberg, S. Högberg und N. Lozac'h, Chem. Phys. Lett. 11, 401 (1971)

10 L.K. Hansen, A. Hordvik und J.L. Saethre, Chem. Comm. 1972, 222.

11 R. Gleiter, D. Werthemann und H. Behringer, J. Amer. chem. Soc. 94, 651 (1972).

12 J. Del Bene und H.H. Jaffé, J. Chem. Phys. 48, 4050 (1968), 50, 563, 1126 (1969); vgl. auch J. Kroner und W. Strack, Angew. Chem. 84, 210 (1972); Theoret. chim. Acta (Berl.), im Druck; J. Kroner, D. Proch, W. Fuß und H. Bock, Tetrahedron, im Druck.

13 J. Kroner und W. Strack, Veröffentlichung in Vorbereitung.

14 J. Kroner und D. Proch, noch unveröffentlicht; vgl. auch H. Bock, G. Wagner und J. Kroner, Tetrahedron Lett. 1971,3713.

15 K. Ohno, Theoret. chim. Acta (Berl.) 2, 219 (1964).

16 Unter der Voraussetzung der Gültigkeit von Koopmans' Theorem (T. Koopmans, Physica 1, 104 (1933)).

3.4

QUANTENCHEMISCHE MODELLRECHNUNGEN AN 1,2-DIKETONEN +

Zusammenfassung: Die Eigenschaften des Grundzustands von Glyoxal, Diacetyl, Butadien und 2,3-Dimethylbutadien werden mit verschiedenen quantenchemischen Näherungsverfahren (INDO, MINDO, CNDO, EHT) untersucht. Der systematische Vergleich zeigt die unterschiedliche Eignung der einzelnen Modelle zur Vorhersage von Orbitalreihenfolgen, photoelektronenspektroskopischen Ionisierungsenergien sowie von Potentialkurven als Funktion einer Verdrillung um die zentrale C-C-Bindung. Orbitalreihenfolgen und Ionisierungsenergien werden auch numerisch befriedigend durch das MINDO- und modifizierte CNDO/2-Verfahren reproduziert. Zur Berechnung von Potentialkurven (Rotationsschwellen, Isomerisierungsenergien, Minimumswinkel) erwies sich das MINDO-Modell anderen Verfahren überlegen. Im CNDO-Verfahren wird der Einfluß verschiedener Parametrisierungen und unterschiedlicher γ-Beziehungen auf die Grundzustandseigenschaften diskutiert.

EINLEITUNG

Offenkettige Diketone weisen je nach Substituenten unterschiedliche Verdrillungswinkel ω um die C-C-Achse auf. Experimentelle und theoretische Untersuchungen fordern für Glyoxal eine planare trans-Konfiguration [1,2], für Diacetyl, Oxalylchlorid und Benzil eine zunehmende Verdrillung aus der trans-Lage [3,4]. Zwar gibt es zahlreiche Informationen über den Grundkörper Glyoxal [5], doch fehlt bisher ein systematischer Vergleich über Geometrie und elektronische Eigenschaften substituierter 1,2-Diketone, 1,2,3-Triketone und 1,2,3,4-Tetraketone. Im folgenden wird daher an einfachen Modellsubstanzen wie Glyoxal und Diacetyl mithilfe der quantenchemischen Näherungsmethoden CNDO, MINDO, INDO und EHT untersucht, inwieweit diese Verfahren die energetisch günstigste Konformation und die Eigenschaften des Grundzustandes in Übereinstimmung mit experimentellen Werten wiedergegeben.

Durch einen Vergleich der CNDO-Ergebnisse mit gleicher Parametrisierung (Jaffé [6]), aber verschiedenen γ-Beziehungen (Ohno [7]) und Pariser-Parr [8]), wird der Einfluß der Elektronenwechselwirkungsintegrale auf den Minimumswinkel und die trans-cis-Isomerisierungsenergie am Beispiel des Glyoxals und Diacetyls sowie der isokonjugierten Kohlenstoffverbindungen Butadien und 2,3-Dimethylbutadien untersucht. Die erhaltenen Resultate sind als Grundlage für eine Studie der sterischen Verhältnisse von Polyketonen gedacht.

RECHENVERFAHREN UND PARAMETRISIERUNG

Die Grundlagen der verwendeten quantenchemischen Näherungsverfahren EHT ('Extended Hückel Theory') [9], CNDO/2 ('Complete Neglect of Differential Overlap') [10-14], INDO ('Intermediate Neglect of Differential Overlap') [15] und MINDO ('Modified INDO') [16] sind in der Literatur ausführlich beschrieben. Den zitierten Arbeiten sind auch die Parameter entnommen, die für das INDO-, MINDO- und EHT-Modell Verwendung fanden.

Die EHT-Nebendiagonalelemente der Hamiltonmatrix $H_{\mu\nu}$ wurden nach der Wolfsberg-Helmholz Beziehung (1) mit K=1.75 berechnet [17]:

$$H_{\mu\nu} = \frac{1}{2}\cdot K\cdot(H_{\mu\mu} + H_{\nu\nu})\cdot S_{\mu\nu} \qquad (1)$$

Bezüglich der Parameter für das CNDO/2-Verfahren gibt es in der Literatur zahlreiche Vorschläge. Wir beschränkten uns auf einen Vergleich der Parametersätze von Pople [10-14] und Jaffé [6]. Bei der Parametrisierung nach Pople wurde die γ-Beziehung nach Roothaan [18], bei der Jaffé-Parametrisierung die Formeln von Ohno [7] bzw. Parr [8] eingesetzt. Für einige Beispiele wurden außerdem Vergleichsrechnungen mit den Parameterwerten von Sichel [19] durchgeführt. Sie werden jedoch, da sie mit den Ergebnissen der entsprechenden Jaffé-Rechnungen qualitativ übereinstimmen, nicht gesondert besprochen. Die einzelnen Parametersätze, im folgenden mit (P/R), (J/O) und (J/P), sowie (S/O) und (S/P) bezeichnet, faßt Tabelle 1 zusammen.

Tab. 1: Parameter für das CNDO/2-Verfahren

	Atom	Exponent	VSIP(S)	VSIP(P)	β_A	γ_{AA}	k_π
(P/R)	H	1.2	- 7.1761	-	- 9.	20.403	-
	C	1.625	-14.051	- 5.572	-21.	16.059	1.0
	O	2.275	-25.39	- 9.111	-31.	22.483	1.0
(J/O) (J/P)	H	1.2	- 7.1761	-	-12.	12.85	-
	C	1.625	-14.051	- 5.572	-17.	11.11	0.585
	O	2.275	-25.39	- 9.111	-45.	13.00	0.585
(S/O) (S/P)	H	1.2	-13.6	-	-4.3	12.848	-
	C	1.625	-20.07	-10.91	-7.3	10.207	1.0
	O	2.275	-33.18	-16.16	-10.5	13.625	1.0

Das von Del Bene und Jaffé modifizierte CNDO-Verfahren [6] unterscheidet sich von der ursprünglichen Version von Pople - neben anderen Zahlenwerten für die Parameter - zusätzlich durch die Einführung eines empirischen Faktors k_π, mit dem die π-Überlappungsintegrale in den Nebendiagonalelementen der Fockmatrix (2) multipliziert werden:

$$F_{\mu\nu} = \frac{1}{2}\cdot k_\pi \cdot (\beta_A^o + \beta_B^o)\cdot S_{\mu\nu_\pi} - \frac{1}{2}\cdot P_{\mu\nu}\cdot\gamma_{AB} \qquad (2)$$

Dieser Faktor, von Jaffé mit k_π=0.585 angegeben, führt zu einer Reduzierung der π-Aufspaltung, bleibt jedoch - zumindest bei Glyoxal - auf die trans-cis-Isomerendifferenz, die Tiefe des Potentialminimums sowie auf dessen Lage weitgehend ohne Einfluß: Die Kurve der Gesamtenergie in Abhängigkeit von ω wird bei Wahl von k_π=1 parallel um etwa 330 kcal/Mol zu negativen Werten hin verschoben.

Die Ein- und Zweizentren-Elektronenabstoßungsintegrale γ_{AA} und γ_{AB} können entweder nach (3) analytisch errechnet [18] oder durch eine

$$\gamma_{AB} = \langle\phi_A(1)\phi_A(1)|r_{12}^{-1}|\phi_B(2)\phi_B(2)\rangle \qquad (3)$$

Mittelung über empirisch festgelegte Einzentrenwerte γ_{AA} und γ_{BB} gefunden werden. Die Mittelungsformeln von Pariser und Parr [8]:

$$\gamma_{AB}\Big|_{r>2.8\text{Å}} = \frac{7.1975}{r}\left\{\left[1 + \frac{5.2831}{r^2}\left[\frac{1}{n\zeta_A} - \frac{1}{n\zeta_B}\right]^2\right]^{-1/2} + \left[1 + \frac{5.2831}{r^2}\left[\frac{1}{n\zeta_A} + \frac{1}{n\zeta_B}\right]^2\right]^{-1/2}\right\} \quad [\text{eV}] \qquad (4)$$

$$\gamma_{AB}\Big|_{r<2.8\text{Å}} = \tfrac{1}{2}(\gamma_{AA} + \gamma_{BB}) - ar^2 - br \quad [\text{eV}] \qquad (5)$$

und Ohno [7]:

$$\gamma_{AB} = \frac{14.3997}{\left(\left[\frac{28.7994}{\gamma_{AA} + \gamma_{BB}}\right]^2 + r_{AB}^2\right)^{1/2}} \quad [\text{eV}] \qquad (6)$$

gehen von den gleichen Einzentrenwerten aus, weisen jedoch eine unterschiedliche Abstandsabhängigkeit auf.

Die in das EHT-Verfahren eingehenden Parameter sind in Tabelle 2 zusammengefaßt [9]:

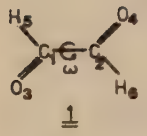
Tab. 2: Extended-Hückel-Parameter

Atom	Exponent	VSIP (S)	VSIP (P)
H	1.0/1.2	-13.6	——
C	1.625	-21.4	-11.4
O	2.275	-32.3	-14.8

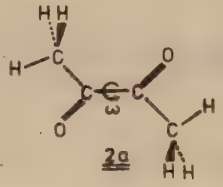
GEOMETRIEN

In Tabelle 3 sind die Strukturparameter für Glyoxal 1, Diacetyl 2,

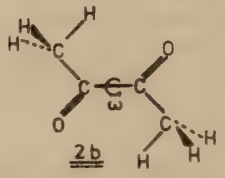
Butadien 3 und 2,3-Dimethylbutadien 4 zusammengestellt. Im MINDO/1-Verfahren kamen zusätzlich Standardgeometrien [16] zur Anwendung (MINDO/1(S)).



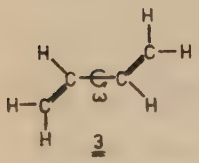
1



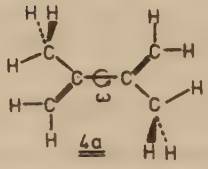
2a



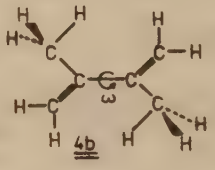
2b



3



4a



4b

Tab. 3: Bindungsabstände und -winkel für Glyoxal [4], Diacetyl [4], Butadien [20] und 2,3-Dimethylbutadien [21]

Nr.	Bindungsabstände (Å) C-C	C=X[a]	C-Y[b]	C-H[c]	Bindungswinkel (°) CCX[a]	CCY[b]
1	1.50	1.22	1.071	—	121.9	120.0
2	1.47	1.20	1.54	1.09	123.0	114.5
3	1.483	1.337	1.082	—	122.4	d)
4	1.504	1.349	1.54	1.111	122.0	117.9[e]

a) X = O oder CH_2 b) Y = H oder CH_3 c) CH_3-Gruppe, Tetraederwinkel d) C=C-H = 119.8° e) CCH = 110.4°

In allen Modellrechnungen erwiesen sich die Konformationen 2a bzw. 4a energetisch bevorzugt gegenüber den bezüglich der Methylgruppeneinstellung unterschiedlichen Rotameren 2b bzw. 4b. Verdrillungen um die C-C-Verbindungsachse basieren auf dem Modell des starren Rotors, in dem alle Abstände und Winkel - mit Ausnahme von ω - beibehalten werden. Auf eine vollständige Geometrie-

optimierung durch Minimisierung der Gesamtenergie wurde verzichtet.

EIGENSCHAFTEN DES GRUNDZUSTANDS

ROTATIONSBARRIEREN

Im CNDO-, INDO- und MINDO-Verfahren ergibt sich die Gesamtenergie als Summe von elektronischer Energie und einem Kern-Kern-Abstoßungsterm:

$$E = \frac{1}{2}\sum_{\mu}\sum_{\nu}P_{\mu\nu}(H_{\mu\nu}+F_{\mu\nu}) + \sum_{A<B}\sum Z_A Z_B/R_{AB} \quad \text{(CNDO, INDO)} \quad \text{(a.u.)} \quad (7)$$

$$E = \frac{1}{2}\sum_{\mu}\sum_{\nu}P_{\mu\nu}(H_{\mu\nu}+F_{\mu\nu}) + \sum_{A<B}\sum Z_A Z_B \gamma_{AB} \quad \text{(MINDO)} \quad \text{(a.u.)} \quad (8)$$

$H_{\mu\nu}$ enthält als Einelektronen-Matrixelement die kinetische und die Kern-Elektronen-Anziehungsenergie, $F_{\mu\nu}$ als Matrixelement des Zweielektronenoperators die Coulomb- und Austauschwechselwirkungen. $P_{\mu\nu}$ - ein Element der Besetzungsdichtematrix - ist definiert als Summe über die Entwicklungskoeffizienten aller besetzten Orbitale[10]:

$$P_{\mu\nu} = 2\sum_{i}^{occ} c_{\mu i} c_{\nu i} \quad (9)$$

Die Gesamtenergie läßt sich zerlegen in eine Summe aus Ein- und Zweizentrenbeiträgen:

$$E = \sum_{A} E_A + \sum_{A<B}\sum E_{AB} \quad (10)$$

Letztere lassen sich noch gesondert aufspalten, so daß sich schließlich für das CNDO-Verfahren die folgenden vier Energiebeiträge ergeben[22]:

$$E_A = \sum_{\mu}^{A} P_{\mu\mu} U_{\mu\mu} + \frac{1}{2}\sum_{\mu}^{A}\sum_{\nu}^{A}(P_{\mu\mu}P_{\nu\nu} - \frac{1}{2}P^2_{\mu\nu})\gamma_{AA} \quad (11)$$

$$E_{AB}^{(1)} = \sum_{\mu}^{A}\sum_{\nu}^{B} P_{\mu\nu} S_{\mu\nu} (\beta_A^o + \beta_B^o) \qquad (12)$$

(Resonanzwechselwirkung)

$$E_{AB}^{(2)} = -\frac{1}{2}\sum_{\mu}^{A}\sum_{\nu}^{B} P_{\mu\nu}^2 \gamma_{AB} \qquad (13)$$

(Austauschwechselwirkung)

$$E_{AB}^{(3)} = P_{AA}P_{BB}\gamma_{AB} - P_{AA}Z_B\gamma_{AB} - P_{BB}Z_A\gamma_{AB} + Z_AZ_B/R_{AB} \qquad (14)$$

(Elektrostatische Wechselwirkung)

Für das INDO- und MINDO-Verfahren gilt, wegen der unterschiedlichen Definition der Matrixelemente $H_{\mu\nu}$ und $F_{\mu\nu}$, diese Zerlegung in etwas abweichender Form.

Im EHT-Verfahren entspricht die Gesamtenergie der Summe der Energien aller besetzten Orbitale (ε_i):

$$E = 2\sum_{i}^{occ} \varepsilon_i$$

Im folgenden werden zunächst die nach verschiedenen MO-Modellen als Funktion des Verdrillungswinkels ω errechneten Gesamtenergien für Glyoxal, Diacetyl, Butadien und 2,3-Dimethylbutadien einander gegenübergestellt (Abb. 1 - 4). Als Energienullpunkt ist jeweils der Wert bei $\omega = 180^o$ gewählt. Tabelle 4 enthält die mit verschiedenen Näherungsverfahren errechneten, sowie die experimentellen Minimumswinkel der vier untersuchten Systeme.

Hinsichtlich der Geometrie des Butadiens ergeben sich aus Konformationsuntersuchungen [23,24] Anhaltspunkte dafür, daß sich hier die planare trans- mit Anteilen einer verdrillten Konformation im Gleichgewicht befindet.

Die experimentellen Minimumswinkel für Glyoxal, Diacetyl, Butadien und 2,3-Dimethylbutadien werden nur durch das MINDO/1-Modell mit

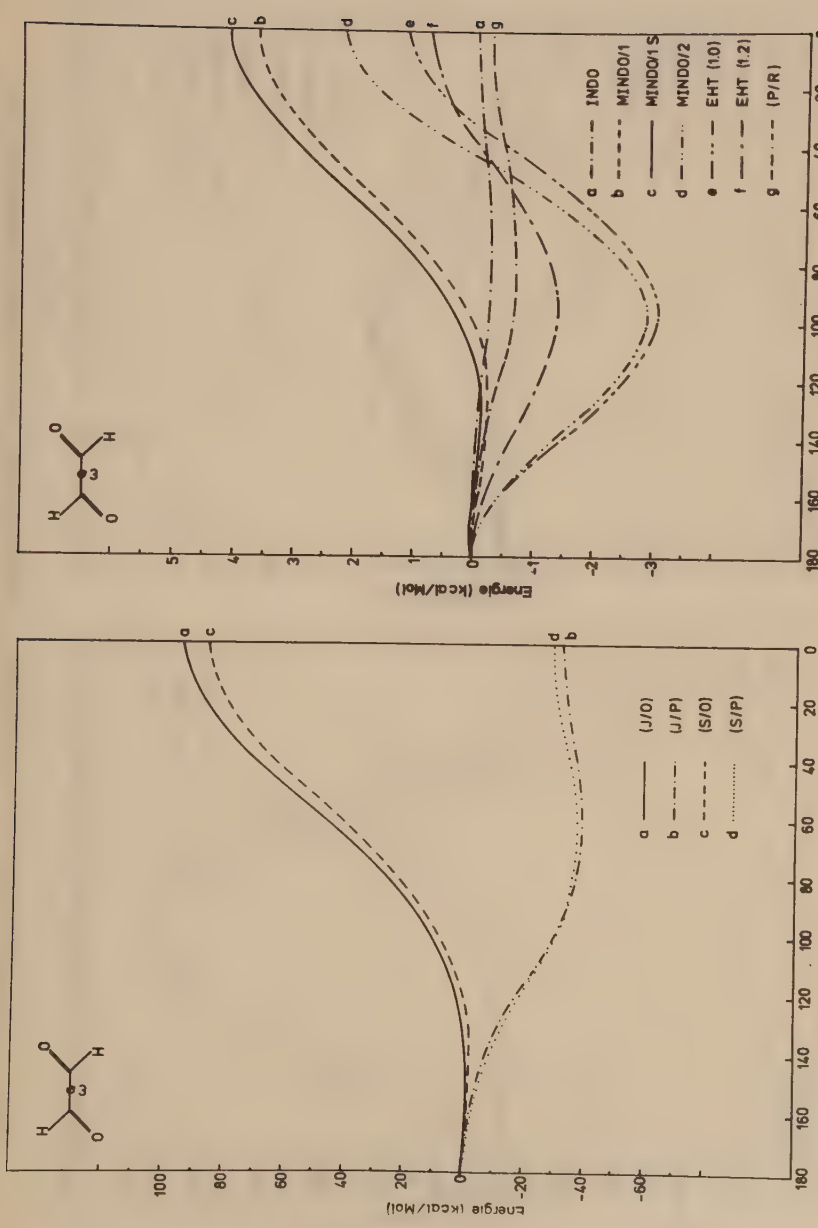


Abb. 1: Gesamtenergie des Glyoxals in Abhängigkeit vom Verdrillungswinkel ω

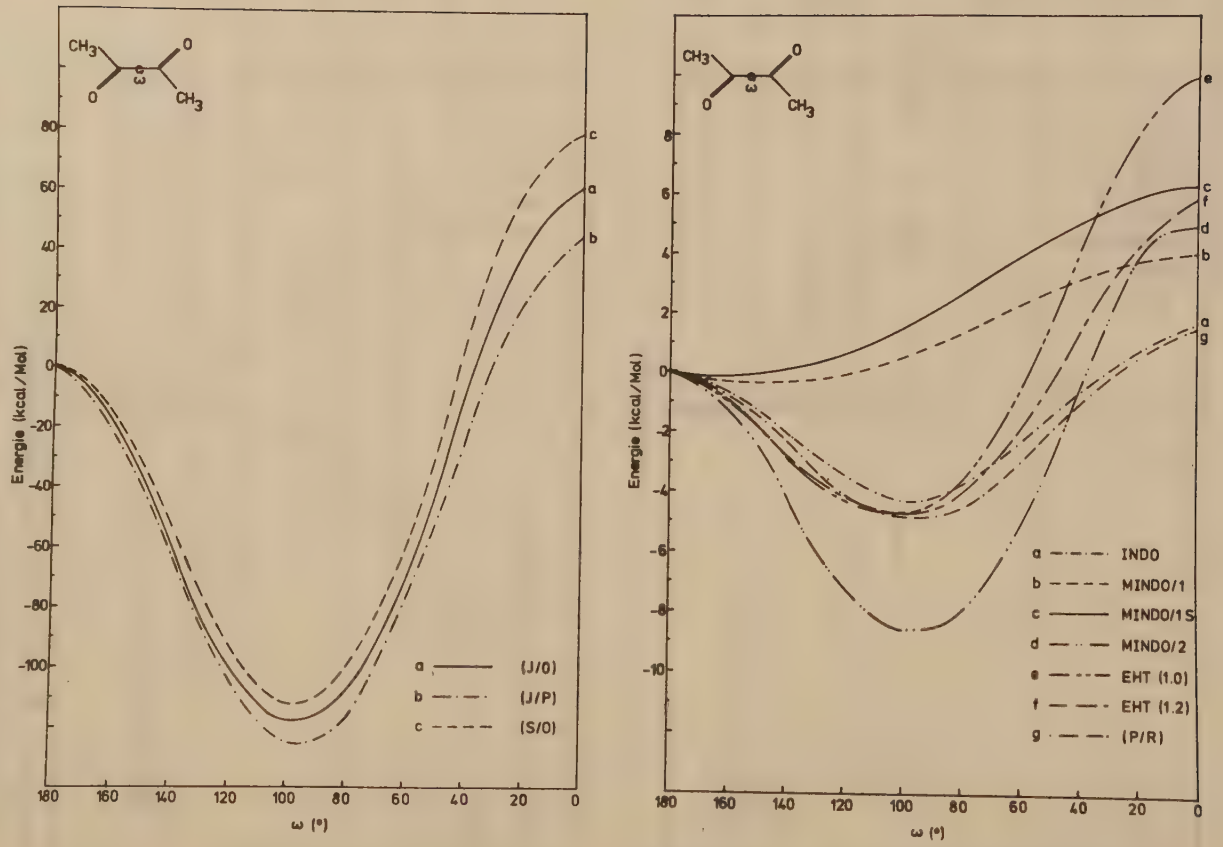


Abb. 2: Gesamtenergie des Diacetyls in Abhängigkeit vom Verdrillungswinkel ω

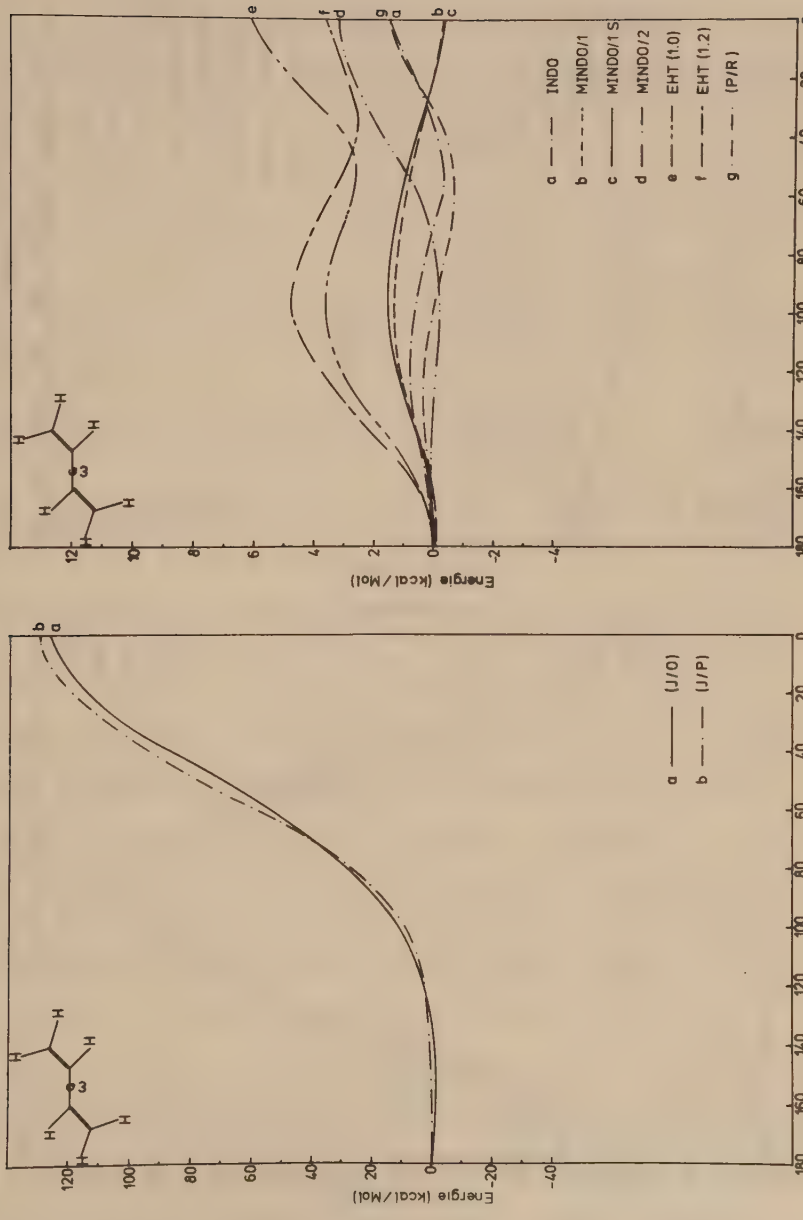


Abb. 3: Gesamtenergie des Butadiens in Abhängigkeit vom Verdrillungswinkel ω

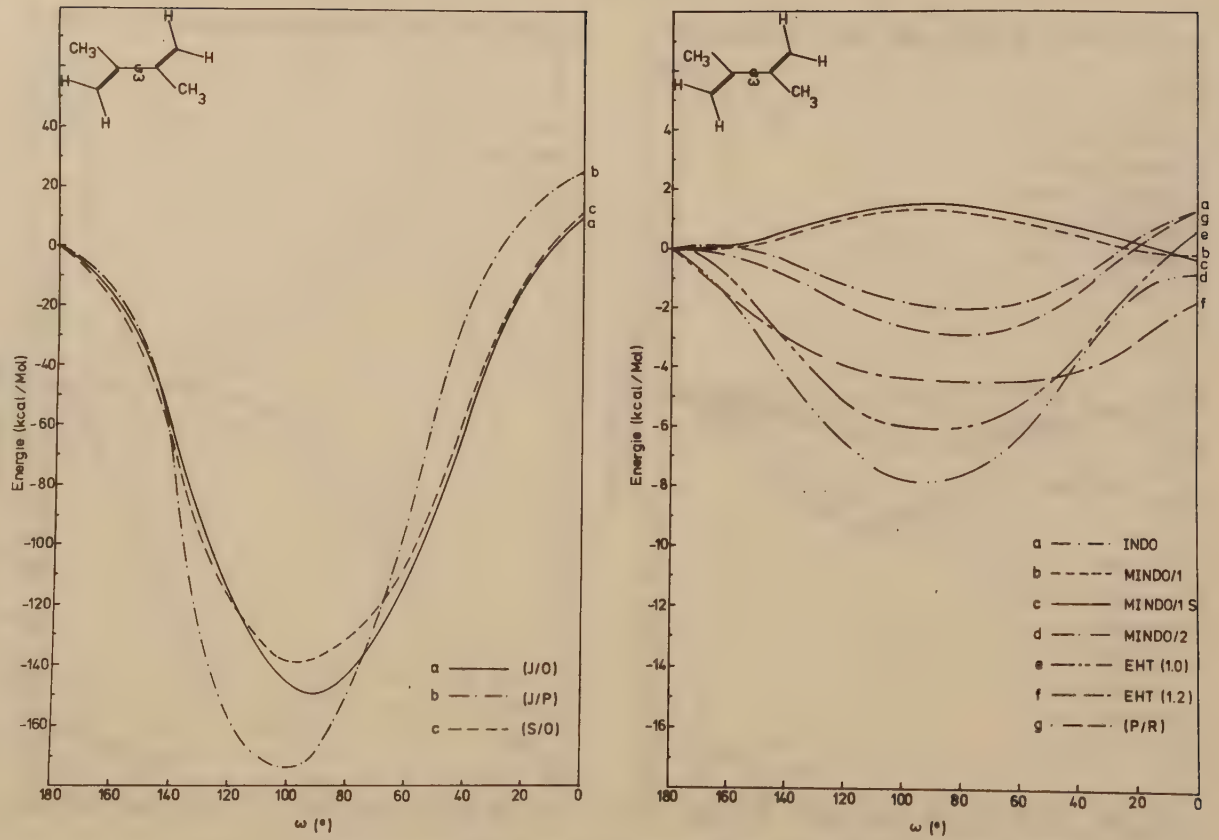


Abb. 4: Gesamtenergie des 2,3-Dimethylbutadiens in Abhängigkeit vom Verdrillungswinkel ω

Tab. 4: Berechnete und gemessene Minimumswinkel ω(°) für Glyoxal, Diacetyl, Butadien und 2,3-Dimethylbutadien

Verfahren	Glyoxal	Diacetyl	Butadien	2,3-Dimethylbutadien
EHT (1.0$^+$)	100	80	180/60	80
EHT (1.2$^+$)	100	80	180/40	60
MINDO/1	120	140	180	180/0
MINDO/1(S)	140	160	180	180/0
MINDO/2	90	100	180/100	90
INDO	80	100	180/60	180/80
CNDO (P/R)	80[a)]	100	180/60[a)b)]	80
CNDO (J/P)	60	100	180	100
CNDO (J/O)	160	100	140	100
Experiment	180[1,2]	140/160[3,4]	180/0[19]	180[20]

+: H-Slaterexponent. a) vgl. auch [25]. b) vgl. ab initio-Rechnung in [26].

experimentellen und Standardgeometrien (MINDO/1(S)) befriedigend reproduziert (Tab. 4). Abb. 1 und 2 zeigen einen sehr flachen Verlauf der Glyoxal- und Diacetyl-MINDO/1-Kurve. Angesichts dieser flachen Potentialmulde erschienen uns geringfügige Abweichungen gegenüber den experimentellen ω-Werten vernachlässigbar. Für Butadien liefern die Verfahren - mit Ausnahme von CNDO(J/O) - ein Minimum der planaren trans-Lage, für die übrigen Verbindungen streuen die ω-Werte stark, doch wird in der Regel die trans- relativ zur cis-Form energetisch bevorzugt.

Wie Tab. 4 zeigt, liefern die einzelnen Verfahren teils sehr verschiedene Rotationswinkel ω um die C-C-Achse, die häufig stark von experimentellen Daten abweichen. Die Parameterwahl bleibt auf den Winkel ω weitgehend ohne Einfluß, bestimmt aber den Energieunterschied der trans- und cis-Isomeren, wie Vergleichs-

rechnungen mit den Parametern von Sichel [19] zeigen (Abb. 1). Auffallend ist weiterhin, daß unterschiedliche γ-Beziehungen bei Glyoxal und Butadien den Minimumswinkel stark beeinflussen. Aus den Abb. 1-4 ist ferner ersichtlich, daß insbesondere das modifizierte CNDO/2-Verfahren mit γ-Beziehungen nach Ohno und Parr stark übertriebene trans-cis-Differenzen und für die Dimethylverbindungen darüberhinaus ausgeprägte Potentialmulden im Bereich des Minimums errechnet. Experimentell wurden die trans-cis-Energieunterschiede des Glyoxals zu ~-3.2 kcal/Mol [27] und des Butadiens zu ~-2.3 kcal/Mol [28] bestimmt.

Die Aufspaltung der CNDO-Gesamtenergie in die Beiträge (11) - (14) zeigt, daß in den Rechnungen CNDO(J/O) und CNDO(J/P) fast ausschließlich die trans-cis-Differenz von $\sum E_{AB}^{(3)}$ für die Größe der Isomerisierungsenergie verantwortlich ist (Tab. 5-8). Die nicht aufgeführten Beiträge sind jeweils vernachlässigbar klein.

Tab. 5: Beiträge zur trans-cis-Energiedifferenz des Glyoxals (kcal/Mol)

	CNDO (J/O)	CNDO (J/P)	CNDO (P/R)
$\Delta E_{trans/cis}$	-94.8	+31.2	+0.3
Hauptbeiträge	$\Delta\sum E_{AB}^{(3)}$	$\Delta\sum E_{AB}^{(3)}$	$\Delta\sum E_{AB}^{(1,2,3)}$
	-98.4	+26.5	2.1/1.4/-1.0

Tab. 6: Beiträge zur trans-cis-Energiedifferenz des Diacetyls (kcal/Mol)

	CNDO (J/O)	CNDO (J/P)	CNDO (P/R)
$\Delta E_{trans/cis}$	-61.7	-49.7	-1.6
Hauptbeiträge	$\Delta\sum E_{AB}^{(3)}$	$\Delta\sum E_{AB}^{(3)}$	$\Delta\sum E_{AB}^{(1,2,3)}$
	-68.2	-55.8	2.9/-1.4/4.5

Tab. 7: Beiträge zur trans-cis-Energiedifferenz des Butadiens (kcal/Mol)

	CNDO (J/O)	CNDO (J/P)	CNDO (P/R)
$\Delta E_{trans/cis}$	-126.3	-129.8	-1.5
Hauptbeiträge	$\Delta\sum E_{AB}^{(3)}$	$\Delta\sum E_{AB}^{(3)}$	$\Delta\sum E_{AB}^{(1,2,3)}$
	-127.7	-131.4	-1.0/0.8/-1.5

Tab. 8: Beiträge zur trans-cis-Energiedifferenz des 2,3-Dimethylbutadiens (kcal/Mol)

	CNDO (J/O)	CNDO (J/P)	CNDO (P/R)
$\Delta E_{trans/cis}$	- 9.8	-25.1	-1.3
Hauptbeiträge	$\Delta\sum E_{AB}^{(3)}$	$\Delta\sum E_{AB}^{(3)}$	$\Delta\sum E_{AB}^{(1,2,3)}$
	-10.5	-26.0	-1.2/0.7/0.5

In der Parametrisierung (P/R) tragen jeweils alle Zweizentrenterme zur trans-cis-Gesamtenergiedifferenz bei. Überwiegend ist hier der Term $E_{AB}^{(1)}$. Diesen Sachverhalt stellte auch Gordon [22] bei der Untersuchung von Rotationsschwellen kleiner Moleküle mit C-C-, O-O- und N-N-Bindungen fest.

Eine weitere Aufspaltung des Glyoxals in Atom-Atom-Beiträge (Tab. 9) veranschaulicht, daß die $\Delta\sum E_{AB}^{(3)}$-Beträge (Tab. 5) im wesentlichen durch nichtbindende O···O-, O···H- und H···H-Wechselwirkungen zustande kommen. Wegen der während der Rotation auftretenden Änderungen der Ladungsdichten P_{AA} und P_{BB} tragen auch Wechselwirkungen zwischen Atomen, deren Abstand konstant bleibt, zur Schwelle bei, doch sind diese Beiträge im Vergleich zu den zuerst erwähnten vernachlässigbar. Da im CNDO(J/O) und CNDO(J/P), entsprechend CNDO(P/R) der Kern-Kern-Wechselwirkungsterm (17)

Tab. 9: Aufspaltung der Energiebeiträge zur trans-cis-Differenz des Glyoxals (kcal/Mol)

Wechselwirkung	$\Delta E_{AB}^{(3)}$ CNDO(J/O)	$\Delta E_{AB}^{(3)}$ CNDO(J/P)
$O_3 \cdots O_4$	-140.3	- 60.3
$O_3 \cdots H_6 / O_4 \cdots H_5$	+ 49.8	+ 99.2
$H_5 \cdots H_6$	- 4.7	- 7.6
Σ	- 95.2	+ 31.3

beibehalten wurde [29], wird deutlich, in welchem Maße die Wahl der γ-Beziehung ausschließlich über den elektronischen Term (16) $E_{AB}^{(3)}$ und damit die trans-cis-Differenz beeinflußt:

$$E_{AB}^{(3)} = E_{AB}^{(3)}(e) + E_{AB}^{(3)}(K\text{-}K) \tag{15}$$

$$E_{AB}^{(3)}(e) = \gamma_{AB} \cdot (P_{AA}P_{BB} - P_{AA}Z_B - P_{BB}Z_A) \tag{16}$$

$$E_{AB}^{(3)}(K\text{-}K) = Z_A Z_B / R_{AB} \tag{17}$$

Bereits geringfügige Variationen im Verlauf der Funktion $\gamma = \gamma(r)$ beeinflussen den Verlauf der Potentialkurven sehr viel stärker, als die vergleichsweise recht erheblichen Unterschiede zwischen den Parametersätzen von Sichel [19] und Jaffé [6] (Tab. 1 und Abb. 1).

Die Ergebnisse der CNDO(P/R)-Rechnungen sollen außer Betracht bleiben, da hier (a) die Isomerisierungsenergien in der Größenordnung experimenteller Werte liegen und (b) sich die Auswirkungen einer gleichzeitigen Änderung von Parametrisierung und Elektronenwechselwirkungsintegralen (γ) schwer übersehen lassen.

Die analoge Zerlegung des Terms $E_{AB}^{(3)}$ für Diacetyl, Butadien und 2,3-Dimethylbutadien ist recht unübersichtlich, da die Zahl der beitragenden Terme erheblich größer ist. Auch hier liefern die

nicht bindenden Wechselwirkungen zwischen Zentren, deren Abstände sich bei der Rotation ändern, die dominierenden Beiträge zu $\Delta\sum E_{AB}^{(3)}$.

Die in Tab. 4-8 sowie Abb. 1-4 zusammengefaßten Ergebnisse zeigen, daß das modifizierte CNDO-Verfahren (CNDO(J/O), CNDO(J/P)) bei Geometrievorhersagen (Isomerenenergiedifferenzen, Potentialmulden, Minimumswinkel) versagt. Insbesondere werden für trans-cis-Rotationsbarrieren viel zu hohe Werte berechnet. Demgegenüber liegen die experimentellen trans-cis-Energiedifferenzen im Bereich weniger kcal/Mol (Glyoxal: -3.2 kcal/Mol [27], Butadien: -2.3 kcal/Mol [28]). Da das modifizierte CNDO-Modell andererseits die verschiedenen elektronischen Eigenschaften des Grundzustands und der angeregten Zustände recht gut erfaßt, schien es uns interessant, nach den Ursachen für derartig starke Abweichungen bei Geometrievorhersagen und nach eventuell möglichen Verbesserungen zu suchen. Als Beispiel für diese Analyse wird im folgenden Glyoxal gewählt, das als kleinstes der untersuchten Moleküle auch die geringste Zahl verschiedener Atom-Atom-Wechselwirkungen aufweist.

Nach der Energieaufspaltung stellt $\Delta\sum E_{AB}^{(3)}$ den Hauptbeitrag zur trans-cis-Isomerendifferenz dar (Tab. 5-8). Es liegt daher nahe, eine Verbesserung der Ergebnisse durch eine Beeinflussung dieses Terms zu versuchen. Dabei soll jedoch die befriedigende Wiedergabe der Orbitalenergien erhalten bleiben. Somit kommt nur eine Modifizierung des in $E_{AB}^{(3)}$ enthaltenen Kern-Kern-Abstoßungsterms $Z_A Z_B / R_{AB}$ in Frage. Der die elektrostatischen Wechselwirkungen beschreibende Ausdruck $E_{AB}^{(3)}$ wird berechnet nach (14):

$$E_{AB}^{(3)} = \underbrace{(P_{AA}P_{BB} - P_{AA}Z_B - P_{BB}Z_A)\cdot\gamma_{AB}}_{(A)} + \underbrace{Z_A Z_B / R_{AB}}_{(B)} \qquad (14)$$

als Summe von Elektron-Elektron- (A) und Kern-Kern-Beiträgen (B). Unterschiedliche Parametrisierungen machen sich dabei nur in (A) bemerkbar und werden im wesentlichen durch voneinander abweichende γ-Integrale bewirkt. Die trans-cis-Isomerendifferenz $\Delta\sum E_{AB}^{(3)}$ wird fast ausschließlich aus den Beiträgen O···O, H···H und 2·(O···H) gebildet (Tab. 5 und 9). Für die entsprechenden Atompaare ist in Abb. 5 das Abstandsverhalten als Funktion des Verdrillungswinkels ω wiedergegeben. Abb. 6 zeigt den Verlauf der entsprechenden γ_{AB}-Funktionen nach Roothaan, Ohno und Pariser-Parr.

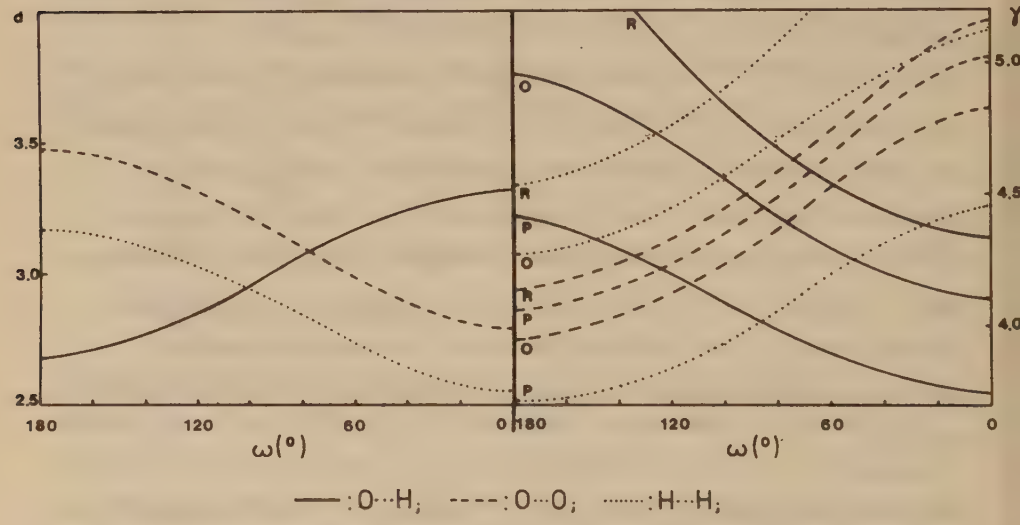


Abb. 5: O··O-, O··H- und H··H-Abstände d (Å) des Glyoxals als Funktion von ω

Abb. 6: Zweizentrenelektronenabstoßungsintegrale γ_{AB} (eV) des Glyoxals nach Parr (P), Ohno (O) und Roothaan (R) als Funktion von ω

Wie ersichtlich (Abb. 6), verlaufen die γ-Kurven außer im Bereich starker Wechselwirkungen (d.i. geringer Abstände) praktisch parallel, sind jedoch wertemäßig verschieden. Die Auswirkungen dieses unterschiedlichen Abstandsverhaltens der Funktion $\gamma(\omega)$

Tab. 10: $E_{AB}^{(3)}$-Beiträge (kcal/Mol) zur trans-cis-Energiedifferenz des Glyoxals

γ-Beziehung		Ohno			Parr			Roothaan	
		A	B	C[α)]	A	B	C[α)]	A	B
O···O	trans	-3266.7	+3357.0	+3276.0	-3360.1	+3357.0	+3370.0	-3353.9	+3357.0
	cis	-3980.4	+4290.0	+3990.0	-4149.8	+4290.0	+4160.0	-4286.6	+4290.0
	Δ	+ 714.7	- 933.0	- 714.0	+ 789.7	- 933.0	- 790.0	+ 932.7	- 933.0
O···H	trans	-1374.2	+1489.0	+1372.0	-1224.1	+1489.0	+1222.0	-1488.6	+1489.0
	cis	-1183.7	+1164.0	+1183.0	-1039.8	+1164.0	+1039.0	-1163.5	+1164.0
	Δ	- 190.5	+ 325.0	+ 189.0	- 184.8	+ 325.0	+ 183.0	- 325.1	+ 325.0
H···H	trans	- 98.7	+ 104.8	+ 98.8	- 85.7	+ 104.8	+ 85.8	- 104.8	+ 104.8
	cis	- 118.1	+ 129.1	+ 118.1	- 102.5	+ 129.1	+ 102.5	- 129.0	+ 129.1
	Δ	+ 19.4	- 24.3	- 19.3	+ 16.8	- 24.3	- 16.7	+ 24.2	- 24.3

α): $C = Z_A Z_B \gamma_{AB}$ (eV)

auf die trans-cis-Differenz des Beitrags (A) in $E_{AB}^{(3)}$ zeigt Tab. 10.

Als Ursache für die unrealistisch groß errechneten trans-cis-Differenzen im CNDO(J/O)- und -(J/P)-Verfahren ermittelt man eine zu starke Variation des Kern-Kern-Terms, die zu einer Überkompensation des Elektron-Elektron-Beitrags führt. Die Ursache dürfte darin liegen, daß bei der Beschreibung der internuklearen Wechselwirkung durch ein Punktladungsmodell im Bereich kleiner Abstände zu große Abstoßungsenergien errechnet werden. Wir verwendeten daher versuchsweise die Beziehung $Z_A Z_B \gamma_{AB}$, die der Wechselwirkung zwischen zwei räumlich ausgedehnten kugelsymmetrischen Ladungsverteilungen entspricht (Tab. 10, Spalte C). Sie zeigt, was physikalisch sinnvoll ist, für große Abstände ein 1/r-verhalten, steigt jedoch bei kleinen Abständen nicht so steil an und führt demzufolge zu einer geringeren trans-cis-Differenz des Kern-Kern-Terms. Die Elektron-Elektron-Wechselwirkung (Tab. 10, Spalte A) wird durch C bis auf wenige kcal/Mol, die experimentelle Größenordnung der trans-cis-Differenz, kompensiert. Tab. 11 faßt noch einmal zusammen, inwieweit nach dieser Modifikation CNDO(J/O)- und (J/P)-Rechnungen die Minimumslage, Potentialschwelle und trans-cis-Differenz für Glyoxal korrekt wiedergeben.

Tab. 11: Minimumswinkel (°), Tiefe des Minimums und trans-cis-Energiedifferenz (kcal/Mol) für Glyoxal

	Ohno	Parr
Minimumswinkel	100	100
Tiefe des Minimums	-3.32	-3.36
$\Delta E_{trans/cis}$	- 1.44	- 1.66

Die Aufspaltung der Gesamtenergie in Einzentrenterme E_A (11) und Zweizentrenbeiträge $E_{AB}^{(1-3)}$ (12), (13), (14) zeigt, daß Rotationsschwelle, Isomerisierungsenergie und Minimumslage in komplizierter Weise durch das Zusammenwirken zahlreicher Terme bestimmt werden, und daß die relative Beteiligung der einzelnen Terme stark durch die Wahl des Verfahrens beeinflußt wird. Die Höhe der Schwelle und Lage des Minimums wird im wesentlichen durch nichtbindende Wechselwirkungen verursacht, kleine Beiträge von Wechselwirkungen zwischen gebundenen Atomen können im CNDO(J/O)- und -(J/P)-Verfahren wegen der Größe der trans-cis-Differenz vernachlässigt werden. In der CNDO(P/R)-Rechnung müssen dagegen sämtliche Energiebeiträge berücksichtigt werden. Eine Eingrenzung analog C_2H_6 [22], wo $E_{AB}^{(1)}$-Terme der nichtbindenden H···H-Wechselwirkungen nahezu vollständig für den Konformerenunterschied verantwortlich sind, ist bei Glyoxal nicht möglich. Die von Gordon[22] mitgeteilten Ergebnisse halten wir für einen Zufall.

Eine verbesserte Vorhersage der Geometrie bei gleichzeitig unverändert guter Wiedergabe der elektronischen Eigenschaften ist nach einer Modifikation des Kern-Kern-Terms möglich. Die Höhe der Schwelle wird danach in der Größenordnung experimenteller Werte errechnet, eine Verbesserung des Minimumswinkels wird hingegen nicht erreicht.

Sämtliche Rechnungen wurden mit dem Modell des starren Rotors durchgeführt, in dem, mit Ausnahme von ω, sämtliche Bindungsabstände und -winkel beibehalten wurden. Für die Berechnung von Geometrien ist diese Annahme möglicherweise zu weitgehend [30,31]. Es ist denkbar, daß eine vollständige Geometrieminimisierung auch den Fehler bei der Errechnung des Verdrillungswinkels beseitigt. Sie ist aus Gründen der Rechenzeitersparnis jedoch

unterblieben.

PHOTOELEKTRONENSPEKTREN

Photoelektronenspektroskopisch bestimmte vertikale Ionisierungsenergien von Glyoxal sind in Tab. 12 unter der Annahme der Gültigkeit von Koopmans' Theorem [32] mit nach dem MINDO-, INDO-, CNDO- und EHT-Verfahren für den experimentellen Minimumswinkel $\omega=180^{o}$ berechneten Orbitalenergien verglichen.

Mit Ausnahme von CNDO (P/R) geben sämtliche Verfahren die Orbitalreihenfolge der obersten besetzten Niveaus mit $n_1(a_g)$ - $n_2(b_u)$ wieder, in Übereinstimmung mit experimentellen vertikalen Ionisierungsenergien von 10.68 eV ($n_1(a_g)$) und 12.19 eV ($n_2(b_u)$) [33]. Die CNDO (P/R)-Rechnung fällt auch noch insofern aus dem Rahmen, als sie die Aufspaltung der n-Niveaus viel zu groß wiedergibt. Auch das INDO-Verfahren liefert einen zu großen Wert, während die übrigen Modelle den experimentellen Wert von (n_1-n_2) = 1.51 eV [33] befriedigend reproduzieren. Die von Kato [34] mit 2.65 eV berechnete n_1/n_2-Aufspaltung dürfte damit zu hoch sein. Die Wechselwirkung zwischen den beiden nichtbindenden Orbitalen, die wegen der großen räumlichen Entfernung nahezu entartet sein sollten, ist vom 'through bond' Typus [35,36,37].

Für die weitere Orbitalreihenfolge gibt Turner [33] aufgrund qualitativer Überlegungen an: Eine π-Ionisierung bei 13.85 eV ($\pi(b_g)$), die aus einem C=O-bindenden Orbital stammt, gefolgt von einer π- und einer σ-Ionisierung bei 15.86 eV ($\pi(a_u)$) und 16.84 eV (σ). Diese Reihenfolge wird durch alle Verfahren, mit

Ausnahme von CNDO(P/R), reproduziert. Zwischen die n- und π- bzw. zwischen die π-Orbitale eingeschobene σ-Niveaus dürften verfahrensbedingt sein, experimentelle Anhaltspunkte lassen sich hierfür nicht finden. Numerisch stimmen die gemessenen Ionisierungsenergien der ersten Banden besonders mit den berechneten Orbitalenergien des MINDO/2- und - bei einer Korrektur des Nullpunkts um 1 eV - des CNDO(J/O)- bzw. CNDO(J/P)-Verfahrens recht gut überein. Eine jüngst publizierte ab initio-Rechnung für Glyoxal [38] bestätigt ebenfalls die postulierte Orbitalsequenz n,n,π,π.

Tab. 12: Experimentelle Ionisierungsenergien (eV) und negative Orbitalenergien (eV) mit Symmetriezuordnung für Glyoxal ($\omega = 180^{\circ}$)

	CNDO (J/P)	CNDO (J/O)	CNDO (P/R)	INDO	MINDO/1
	11.41 n a_g	11.54 n a_g	13.65 n a_g	12.74 n a_g	11.32 n a_g
	13.19 n b_u	13.31 n b_u	16.29 π b_g	15.71 n b_u	12.67 n b_u
	14.61 π b_g	14.73 π b_g	16.87 n b_u	16.25 π b_g	12.95 a_g
	16.95 π a_u	17.08 π a_u	18.99 a_g	17.75 a_g	13.03 π b_g
	17.13 a_g	17.30 a_g	21.47 π a_u	20.48 b_u	14.06 π a_u
	19.10 b_u	19.19 b_u	22.46 b_u	21.29 π a_u	14.54 b_u
	20.54 a_g	20.39 a_g	24.55 a_g	23.73 a_g	14.85 a_g
	25.51 b_u	25.90 b_u	29.36 b_u	29.05 b_u	19.41 b_u
$n_2 - n_1$	1.78	1.77	3.22	2.97	1.35
$\pi_2 - \pi_1$	2.34	2.35	5.18	5.04	1.03

	MINDO/1(S)	MINDO/2	EHT (1.0)	EHT (1.2)	Experiment[33*]
	11.33 n a_g	10.57 n a_g	12.69 n a_g	12.94 n a_g	10.68 n a_g
	12.66 n b_u	12.23 n b_u	14.33 n b_u	14.44 n b_u	12.19 n b_u
	12.96 a_g	13.25 a_g	15.10 a_g	15.10 a_g	
	13.04 π b_g	13.32 π b_g	15.28 π b_g	15.28 π b_g	13.85 π b_g
	14.12 π a_u	14.66 b_u	15.64 π a_u	15.64 π a_u	15.86 } π a_u
	14.54 b_u	14.97 π a_u	15.72 b_u	15.71 b_u	16.00 }
	14.85 a_g	16.11 a_g	15.89 a_g	15.97 a_g	16.84
	19.39 b_u	21.05 b_u	19.00 b_u	19.02 b_u	
$n_2 - n_1$	1.33	1.66	1.64	1.50	1.51
$\pi_2 - \pi_1$	1.08	1.65	0.36	0.36	2.01

*Die bei den experimentellen Daten gegebenen Zuordnungen entsprechen qualitativen Interpretationen der Literatur

In Tab. 13 sind die dem PE-Spektrum (Abb. 7) entnommenen Ioni-

Tab. 13: Experimentelle Ionisierungsenergien (eV) und negative Orbitalenergien (ev) mit Symmetriezuordnung für Diacetyl (ω=140°)

	CNDO (J/P)	CNDO (J/O)	CNDO (P/R)	INDO	MINDO/1
	10.49 n a_g	10.60 n a_g	12.10 n a_g	11.23 n a_g	10.23 n a_g
	12.65 n b_u	12.78 n b_u	15.31 π b_g	14.65 n b_u	11.93 n b_u
	14.17 π b_g	14.38 π b_g	16.10 n b_u	15.60 π b_g	12.19 a_g
	14.99 π a_u	15.24 π a_u	16.95 π a_u	16.34 a_g	12.59 π b_g
	15.82 a_g	16.13 a_g	17.55 a_g	17.14 π a_u	12.87 π a_u
	16.73 a_g	17.00 a_g	19.44 a_g	18.81 a_g	13.12 a_g
	17.40 b_u	17.77 b_u	19.52 b_u	18.83 b_u	13.46 b_u
	18.16 π b_g	18.57 π b_g	21.07 π b_g	20.59 b_u	13.73 π b_g
	18.98 b_u	19.29 b_u	22.74 b_u	21.69 π b_g	14.23 b_u
	19.69 π a_u	20.07 π a_u	23.71 a_g	22.80 a_g	14.72 a_g
	20.41 a_g	20.69 a_g	24.29 b_u	23.89 b_u	14.80 π a_u
	20.92 b_u	21.17 b_u	24.87 π a_u	24.63 π a_u	16.60 b_u
	26.82 a_g	27.06 a_g	31.16 a_g	30.92 a_g	20.79 a_g
n_2- n_1	2.16	2.18	4.00	3.42	1.70
π_2- π_1	0.82	0.86	1.64	1.54	0.28

	MINDO/1(S)	MINDO/2	EHT (1.0)	EHT (1.2)	Experiment*
	10.34 n a_g	9.53 n a_g	12.25 n a_g	12.28 n a_g	9.53 (n)
	11.90 n b_u	11.56 n b_u	13.99 n b_u	14.01 n b_u	11.44 (n)
	12.08 a_g	12.28 a_g	14.41 a_g	14.69 a_g	(11.48)
	12.44 π b_g	12.64 π b_g	14.80 π a_u	14.99 a_g	13.13 π
	12.77 π a_u	12.91 π a_u	14.82 a_g	15.09 π a_u	14.70 (π)
	13.08 a_g	13.27 a_g	14.84 b_u	15.14 π b_g	15.90 (σ)
	13.38 b_u	13.76 b_u	14.91 π b_g	15.34 b_u	17.30
	13.79 b_u	14.10 b_u	15.35 π b_g	15.40 b_u	
	14.23 π b_g	14.85 π b_g	15.61 b_u	15.72 π b_g	
	14.70 a_g	15.67 a_g	15.90 a_g	15.97 a_g	
	14.78 π a_u	16.08 π a_u	15.99 π a_u	16.04 π a_u	
	16.60 b_u	16.58 b_u	16.99 b_u	17.02 b_u	
	20.76 a_g	21.79 a_g	20.54 a_g	20.49 a_g	
n_2- n_1	1.56	2.03	1.74	1.73	1.91
π_2- π_1	0.33	0.27	0.11	0.05	(1.57)

*Zuordnungsvorschlag analog Glyoxal unter Berücksichtigung induktiver CH_3-Gruppeneffekte

sierungsenergien des Diacetyls den Ergebnissen der Rechnungen für den experimentellen Minimumswinkel ω=140° gegenübergestellt. Die Symmetriezuordnungen wurden vereinfachend aufgrund einer Rechnung für ω=180° getroffen.

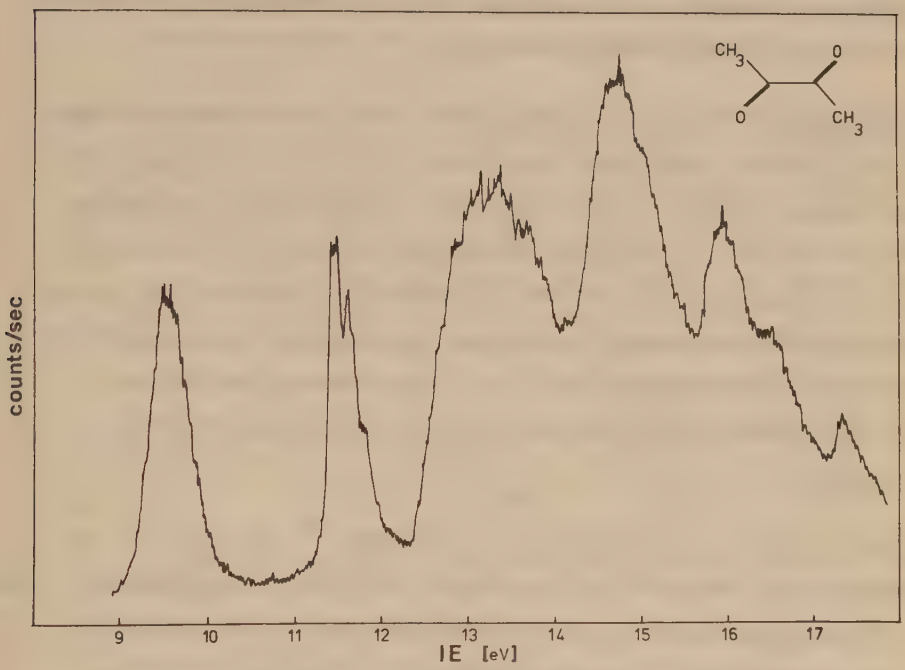


Abb. 7: PE-Spektrum des Diacetyls

Auch hier liefern sämtliche Verfahren, mit Ausnahme von CNDO(P/R), als höchste besetzte Orbitale nichtbindende Energieniveaus der Symmetrie $n_1(a_g)$ und $n_2(b_u)$, entsprechend experimentellen vertikalen Ionisierungsenergien von 9.53 eV (n_1) und 11.44 eV (n_2). (Abb. 7 und Tab. 13). Die gegenüber Glyoxal vergrößerte (n_2-n_1)-Aufspaltung beruht auf einer stärkeren Destabilisierung von n_1 relativ zu n_2 durch induktive Methylgruppeneffekte. Durch alle Verfahren wird die Zunahme dieser Aufspaltung um ~0.4 eV zufriedenstellend wiedergegeben (vgl. Tab. 12 und 13). Wie schon

bei Glyoxal wird auch bei Diacetyl die auf 'through bond'-Wechselwirkung beruhende n_2/n_1-Aufspaltung durch das CNDO(P/R)- und das INDO-Verfahren übertrieben. Im Gegensatz zur n_2/n_1-Aufspaltung führt Methylsubstitution des Glyoxals zu einer Verringerung der π_2/π_1-Aufspaltung, was wiederum durch die Größen der AO-Koeffizientenbeiträge verständlich wird.

Das PE-Spektrum des Diacetyls ähnelt in allen Einzelheiten dem des Glyoxals. Vorgelagert erscheinen zwei n-Ionisierungen entsprechende Banden. Im Anschluß daran folgt eine π-Ionisierung bei 13.13 eV, die dem Glyoxal-Niveau bei 13,85 eV vergleichbar ist. Diese Bande besitzt keine ausgeprägte Feinstruktur, da die Molekülsymmetrie durch Verdrillung aus der trans-Lage reduziert ist. Die Banden bei 14.7 eV und 15.9 eV sollten den π- und σ-Ionisierungen des Glyoxals bei 15.86 eV und 16.84 eV entsprechen.

Die Zuordnung der PE-Banden des Butadiens [33] ist nach wie vor umstritten. Während die erste Bande bei 9.08 eV zweifelsfrei einem $\pi(b_g)$-Orbital zugeschrieben werden kann ist die Entscheidung, welche der beiden folgenden Banden (11.34 eV, 12.23 eV) dem zweiten π-Niveau (a_u) zuzuordnen ist, nicht ohne weiteres möglich. Aus den bisher vorliegenden Rechnungen ergibt sich kein einheitliches Bild über die Reihenfolge der auf das oberste π-Niveau folgenden Orbitale. Während Kato et al. [34] die beiden obersten besetzten Niveaus als π-Orbitale bezeichnen, was sich mit Ergebnissen von ab-initio-Rechnungen [39] deckt, deuten PNDO-Rechnungen von Dewar [40] auf eine Orbitalreihenfolge π,σ,π hin. Eine erste Analyse der PE-Spektren von Butadien und fluorierten Butadienen führte Brundle et al. [41] zur Annahme einer analogen Reihenfolge, die sie in einer späteren Arbeit [42] zugunsten der durch ab initio-

Rechnungen geforderten Sequenz π,π,σ korrigierten.

Alle hier verglichenen Verfahren ergeben übereinstimmend als oberstes Niveau ein $\pi(b_g)$-Orbital (Tab. 14). In den Verfahren

Tab. 14: Experimentelle Ionisierungsenergien (eV) und negative Orbitalenergien (eV) mit Symmetriezuordnung für Butadien ($\omega = 180^\circ$)

	CNDO (J/P)	CNDO (J/O)	CNDO (P/R)	INDO	MINDO/1
	10.33 π b_g	10.55 π b_g	13.21 π b_g	12.63 π b_g	9.52 π b_g
	13.53 π a_u	13.66 π a_u	14.81 a_g	14.55 a_g	10.36 a_g
	13.93 a_g	14.21 a_g	16.42 a_g	15.97 a_g	11.19 a_g
	14.72 a_g	15.03 a_g	17.45 b_u	17.23 b_u	11.37 π a_u
	15.63 b_u	16.05 b_u	19.75 π a_u	19.19 π a_u	11.68 b_u
	18.98 b_u	19.31 b_u	22.07 b_u	21.76 b_u	13.51 b_u
	20.20 a_g	20.59 a_g	24.06 a_g	23.78 a_g	13.75 a_g
	24.87 b_u	25.30 b_u	28.77 a_g	28.82 a_g	17.91 b_u
	25.55 a_g	25.88 a_g	29.13 b_u	28.94 b_u	19.65 a_g
$\pi_2 - \pi_1$	3.20	3.11	6.54	6.55	1.85

	MINDO/1(S)	MINDO/2	EHT (1.0)	EHT (1.2)	Experiment[41]*
	9.51 π b_g	9.30 π b_g	12.55 π b_g	12.55 π b_g	9.06 π b_g
	10.30 a_g	10.40 a_g	13.29 a_g	13.58 a_g	
	11.27 a_g	11.53 a_g	13.83 a_g	13.96 π a_u	11.47 π a_u
	11.38 π a_u	11.77 π a_u	13.96 π a_u	14.18 a_g	12.23
	11.68 b_u	11.88 b_u	14.13 b_u	14.67 b_u	13.5
	13.47 b_u	14.48 b_u	15.55 b_u	15.76 b_u	13.9
	13.72 a_g	15.03 a_g	15.76 a_g	16.03 a_g	15.28
	18.00 b_u	20.34 b_u	19.01 b_u	18.97 b_u	16.1
	19.58 a_g	21.83 a_g	20.97 a_g	20.92 a_g	
$\pi_2 - \pi_1$	1.87	2.47	1.41	1.41	2.41

* Zuordnungsvorschlag nach [42]

CNDO(J/P) und CNDO(J/O) folgt als zweites Niveau ein $\pi(a_u)$-Orbital, in anderen Modellen werden zwischen den beiden π-Niveaus

ein bis drei σ-Orbitale errechnet. Auch unter Berücksichtigung der Unsicherheit in der Zuordnung der gemessenen Banden gibt es jedoch für mehr als ein eingeschobenes σ-Orbital keinen experimentellen Anhaltspunkt. Es dürfte sich hierbei um methodische Artefakte handeln. Da unter den verglichenen quantenchemischen Näherungsverfahren CNDO(J/P) und CNDO(J/O) auch für zahlreiche andere π-Systeme qualitativ und semiquantitativ zuverlässige Aussagen zur Bandeninterpretation lieferten, erscheint die Annahme einer π,π,σ-Orbitalsequenz gerechtfertigt. Die Aufspaltung der beiden π-Niveaus (Tab. 14) wird von allen Rechenverfahren für Butadien größer als für Glyoxal wiedergegeben.

Wie schon für Glyoxal und Diacetyl reproduziert vor allem das modifizierte CNDO-Verfahren (CNDO(J/O), CNDO(J/P)) auch zahlenmäßig die gemessenen Ionisierungsenergien der ersten Banden recht befriedigend, wenn eine Korrektur der berechneten Orbitalenergien um + 1-2 eV vorgenommen wird.

Dimethylsubstitution des Glyoxals führt zu einer stärkeren Destabilisierung des π_2- relativ zum π_1-Energieniveau und damit zu einer Abnahme der π_2-π_1-Aufspaltung. Ein analoges Verhalten ist bei entsprechender Substitution des Butadiens zu erwarten. So werden die π- und σ-Orbitale durch induktive Methylgruppeneffekte destabilisiert. Das PE-Spektrum des 2,3-Dimethylbutadiens (Abb. 8) erscheint damit insgesamt in Richtung abnehmender Ionisierungsenergien verschoben.

Die Bande geringster Ionisierungsenergie des 2,3-Dimethylbutadiens (Abb. 8) entspricht zweifellos wiederum einer π-Ionisierung. Ihre Aufspaltung um 0.16 eV (1290 cm^{-1}) sollte aus einer Schwingungsfeinstrukturierung aufgrund einer Anregung der C=C-

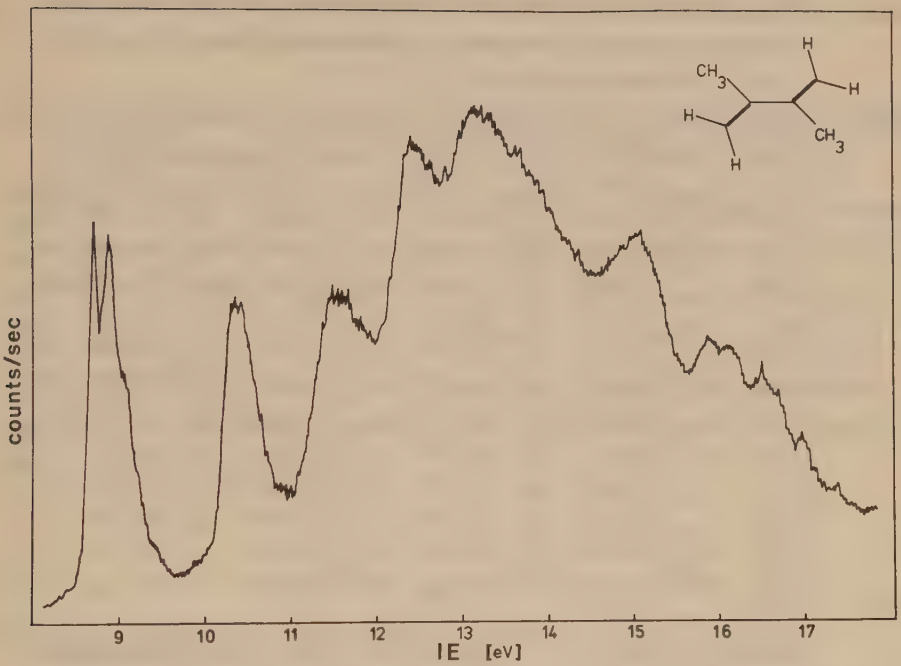


Abb. 8: PE-Spektrum des 2,3-Dimethylbutadiens

Streckschwingung das Radikalkations resultieren. Die vergleichbare Schwingung des Äthylens (1623 cm^{-1}) wird im Äthylenkation auf 1250 cm^{-1} reduziert [43].

Die Zuordnung der im PE-Spektrum des 2,3-Dimethylbutadiens hierauf folgenden Ionisierungen bereitet trotz der nach verschiedenen Modellen berechneten Orbitalenergien der Tab. 15 Schwierigkeiten. Auf der Grundlage der für Butadien vorgenommenen π-Zuordnung der zweiten Bande ist, unter Berücksichtigung einer induktiven Destabilisierung durch Methylgruppen, auch im 2,3-Dimethylbutadien die zweite Bande bei 10.34 eV vermutlich einer π-Ionisierung zuzuschreiben. Weitere π-Ionisierungen im Bereich höherer Ionisierungsenergien entstammen π-Orbitalen der beiden Methylgruppen, die mit dem Butadien π-Gerüst konjugativ

Tab. 15: Experimentelle Ionisierungsenergien (eV) und negative Orbitalenergien (eV) mit Symmetriezuordnung für 2,3-Dimethylbutadien ($\omega = 180^{\circ}$)

	CNDO (J/P)	CNDO (J/O)	CNDO (P/R)	INDO	MINDO/1
	10.12 π b_g	10.25 π b_g	12.66 π b_g	12.18 π b_g	9.61 π b_g
	12.12 π a_u	12.30 π a_u	14.14 a_g	13.81 a_g	10.09 a_g
	13.26 a_g	13.47 a_g	15.17 a_g	14.81 a_g	10.59 a_g
	13.74 a_g	13.98 a_g	15.44 π a_u	15.12 π a_u	10.79 π a_u
	15.25 b_u	15.56 b_u	17.03 b_u	16.78 b_u	11.44 b_u
	15.54 a_g	15.92 a_g	18.20 a_g	17.93 a_g	12.04 a_g
	16.69 b_u	17.12 b_u	18.97 b_u	18.85 b_u	12.81 b_u
	17.65 π b_g	18.08 π b_g	20.79 π b_g	20.53 π b_g	13.05 π b_g
	18.70 π a_u	19.08 b_u	22.10 b_u	21.84 b_u	13.19 b_u
	18.72 b_u	19.08 π a_u	23.57 b_u	23.44 b_u	13.70 π a_u
	20.47 b_u	20.78 b_u	24.28 π a_u	23.90 π a_u	14.58 a_g
	21.35 a_g	21.73 a_g	24.66 a_g	24.52 a_g	15.80 b_u
$\pi_2-\pi_1$	2.00	2.05	2.78	2.94	1.18

	MINDO/1(S)	MINDO/2	EHT (1.0)	EHT (1.2)	Experiment
	9.56 π b_g	9.09 π b_g	12.41 π b_g	12.45 π b_g	8.71,8.87 π b_g
	10.05 a_g	9.90 a_g	12.99 a_g	13.21 a_g	
	10.49 a_g	10.34 a_g	13.08 π a_u	13.34 π a_u	10.34 $(\pi)(a_u)$
	10.85 π a_u	10.42 π a_u	13.23 a_g	13.44 a_g	11.48
	11.37 b_u	11.71 b_u	14.09 b_u	14.28 b_u	12.38
	12.05 a_g	11.86 a_g	14.14 a_g	14.76 a_g	13.16
	12.85 b_u	13.05 b_u	14.77 b_u	14.26 b_u	15.09
	13.10 π b_g	13.58 π b_g	15.09 π b_g	15.46 π b_g	15.88
	13.23 b_u	13.89 b_u	15.25 b_u	15.61 b_u	16.50
	13.72 π a_u	14.63 π a_u	15.49 π a_u	15.71 π a_u	
	14.62 a_g	16.22 a_g	16.36 a_g	16.34 a_g	
	15.75 b_u	16.35 b_u	17.05 b_u	17.12 b_u	
$\pi_2-\pi_1$	1.29	1.33	0.67	0.89	1.63

in Wechselwirkung treten. Für ihre Zuordnung liefern die Rechenergebnisse keine ausreichenden Hinweise, da im Bereich >15 eV allgemein größere Diskrepanzen zwischen berechneten und gemessenen

Werten beobachtet werden, die sich auf ein versagen von Koopmans' Theorem zurückführen lassen.

Wie der Vergleich der gemessenen vertikalen Ionisierungsenergien mit den Ergebnissen verschiedener Modellrechnungen (Tab. 15) zeigt, erweist sich das MINDO/2-Verfahren - abgesehen von einigen zu hoch berechneten σ-Orbitalen - sowie das modifizierte CNDO-Verfahren (CNDO(J/O), CNDO(J/P)) - bei Korrektur des Energienullpunkts um 1-2 eV - als vorzüglich zur numerischen Reproduktion der ersten Ionisierungen geeignet. Die übrigen Verfahren liefern in der Regel nur mehr oder weniger korrekte Vorhersagen der Orbitalreihenfolgen.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Rotationsbarrieren und Ionisierungsenergien von Glyoxal, Diacetyl, Butadien und 2,3-Dimethylbutadien wurden mit vier quantenchemischen Näherungsverfahren (CNDO, INDO, MINDO, EHT) in verschiedenen Varianten und Parametrisierungen berechnet.

Minimumswinkel bei Rotation um die C-C-Achse und trans-cis-Isomerisierungsenergien werden nur durch das MINDO/1-Modell in befriedigender Übereinstimmung mit experimentellen Daten wiedergegeben. Alle übrigen Verfahren - vor allem das modifizierte CNDO-Modell - führen zu teils beträchtlich streuenden Vorhersagen bezüglich der Potentialschwellen. Anhand einer Aufspaltung der CNDO-Gesamtenergie des Glyoxals in Ein- und Zweizentrenbeiträge zeigt sich, daß die fehlerhaften trans-cis-Isomerisierungsenergien vorwiegend durch den stets dominierenden $\sum E_{AB}^{(3)}$-Term

zustande kommen. Eine Zerlegung in Atom-Atom-Inkremente beweist, daß nichtbindende O···O-, O···H- und H···H-Wechselwirkungen maßgeblich die Glyoxal-Rotationsschwelle bestimmen.

Ob das CNDO-Verfahren die energetisch günstigste Konformation für ein Molekül richtig wiedergibt, hängt mehr von der Wahl der Elektronenwechselwirkungsintegrale γ_{AA} und γ_{AB} als von den Werten der übrigen Parameter ab. Dies belegt die qualitative Übereinstimmung der Ergebnisse aus Rechnungen mit den Parametrisierungen (Jaffé/Ohno), (Jaffé/Parr) einerseits und (Sichel/Ohno), (Sichel/Parr) andererseits (Abb. 1-4).

Da sich gerade das modifizierte CNDO-Modell zur Beschreibung elektronischer Eigenschaften eignet, wurde versucht, auch für Geometrievorhersagen eine Verbesserung zu erzielen. Trans-cis-Isomerisierungsenergien werden durch Austausch des Kern-Kern-Wechselwirkungsterms ($Z_A Z_B / R_{AB}$) eines Punktladungsmodells gegen die in Abhängigkeit vom internuklearen Abstand weniger steile Beziehung $Z_A Z_B \gamma_{AB}$ auf experimentelle Größenordnungen reduziert. Die Minimumslagen lassen sich damit jedoch nach wie vor nicht durchwegs besser reproduzieren. Weitere Fehlermöglichkeiten bei der Berechnung von Rotationsschwellen beruhen auf der Annahme eines starren Rotormodells (fehlende Geometrieoptimierung für jede Diederwinkeleinstellung) sowie auf Umordnungen in den abgeschlossenen inneren Schalen [44]. Auch bei der Berechnung von Inversionsbarrieren mit CNDO(P/R) erhielten Rauk et al. [45] in der Regel um den Faktor 2-3 zu große Werte.

PE-spektroskopische Ionisierungsenergien des Glyoxals, Diacetyls, Butadiens und 2,3-Dimethylbutadiens lassen sich qualitativ mit allen Verfahren befriedigend interpretieren. Hierbei ist ledig-

lich zu beachten, daß einige (MINDO, EHT) teils hochliegende σ-Niveaus vorhersagen, bei denen es sich um modellbedingte Artefakte handelt. Die beste numerische Übereinstimmung berechneter und gemessener Ionisierungsenergien wird mit dem modifizierten CNDO- (CNDO(J/O), CNDO(J/P)) und MINDO-Verfahren erzielt. Demnach sind die beiden ersten Banden des Glyoxals und Diacetyls n-Orbitalen zuzuordnen, die aufgrund von 'through bond'-Wechselwirkungen über das σ-Gerüst um 1.5 bzw. 1.9 eV aufspalten. Im Anschluß daran folgen die beiden π-Orbitale, die den ersten Banden des Butadien- und 2,3-Dimethylbutadien-PE-Spektrums entsprechen sollten.

LITERATUR

+ J. Kroner und D. Proch
Theoret. chim. Acta (Berl.), in Vorber.

1 K. Kuchitsu, T. Fukuyama und Y. Morino
J. Mol. Struct. 1, 463 (1967-68)

J.C.D. Brand
Trans. Farad. Soc. 50, 431 (1954)

2 J. Paldus und D.A. Ramsay
Canad. J. Phys. 45, 1389 (1967)

G.N. Currie und D.A. Ramsay
Canad. J. Phys. 49, 317 (1971)

3 J.W. Sidman
Chem. Rev. 58, 689 (1958)

4 L.E. Sutton:
'Tables of Interatomic Distances'
Chem. Soc. London 1965

J.E. Lu Valle und V. Schomaker
J. Amer. Chem. Soc. 61, 3520 (1939)

5 vgl. z.B.:

J.W. Sidman
Chem. Rev. 58, 689 (1958)

F.L. Pilar
J. Chem. Phys. 47, 5375 (1967)

T.G. Edwards und R. Grinter
Molec. Phys. 15, 349, 357 (1968)
Theoret. chim. Acta (Berl.) 12, 387 (1968)

H. Jensen und P.N. Skancke
Acta chem. Scand. 22, 2899 (1968)

W. Hug und G. Wagnière
Theoret. chim. Acta (Berl.) 18, 57 (1970)

J. Kuhn, W. Hug, R. Geiger und G. Wagnière
Helv. chim. Acta 54, 2260 (1971)

A.Y. Meyer und Y. Kesten
Theoret. chim. Acta (Berl.) 20, 352 (1971)

6 J. Del Bene und H.H. Jaffé
J. Chem. Phys. 48, 1807,4050 (1968)
ibid. 49, 1221 (1968)
ibid. 50, 563,1126 (1969)

7 K. Ohno
Theoretica Chimica Acta 2, 219 (1964)

8 R. Pariser und R.G. Parr
J. Chem. Phys. 21, 767 (1953)

9 R. Hoffmann
J. Chem. Phys. 39, 1397 (1963)

10 J.A. Pople, D.P. Santry und G.A. Segal
J. Chem. Phys. 43, S129 (1965)

11 J.A. Pople und G.A. Segal
J. Chem. Phys. 43, S136 (1965)

12 J.A. Pople und G.A. Segal
J. Chem. Phys. 44, 3289 (1966)

13 D.P. Santry und G.A. Segal
J. Chem. Phys. 47, 158 (1967)

14 J.A. Pople, D.L. Beveridge und P.A. Dobosh
J. Chem. Phys. 47, 2026 (1967)

15 J.A. Pople, D.L. Beveridge und P.A. Dobosh
J. Amer. Chem. Soc. 90, 4201 (1968)

16 M.J.S. Dewar und E. Haselbach
J. Amer. Chem. Soc. 92, 590 (1970)

N. Bodor, M.J.S. Dewar, A. Harget, E. Haselbach
J. Amer. Chem. Soc. 92, 3854 (1970)

N. Bodor und M.J.S. Dewar
J. Amer. Chem. Soc. 92, 4270 (1970)

N. Bodor, M.J.S. Dewar und S.D. Worley
J. Amer. Chem. Soc. 92, 19 (1970)

17 M. Wolfsberg und L. Helmholz
J. Chem. Phys. 20, 837 (1952)

18 C.C.J. Roothaan
J. Chem. Phys. 19, 1445 (1951)

19 J.M. Sichel und M.A. Whitehead
Theoretica Chimica Acta 7, 32 (1967)

20 A. Almenningen, O. Bastiansen und
M. Traetteberg
Acta chem. Scand. 12, 1221 (1958)

21 C.F. Aten, L. Hedberg und K. Hedberg
J. Amer. Chem. Soc. 90, 2463 (1968)

22 M.S. Gordon
J. Amer. Chem. Soc. 91, 3122 (1969)
zur Energieaufspaltung vgl. auch:
H. Fischer und H. Kollmar
Theoret. chim. Acta (Berl.) 13, 213 (1969)

23 D.R. Lide
J. Chem. Phys. 37, 2074 (1962)

24 A.L. Segre, L. Zetta und A. Di Corato
J. Mol. Spectr. 32, 296 (1969)

25 O. Gropen und H.M. Seip
Chem. Phys. Lett. 11, 445 (1971)

26 L. Radom und J.A. Pople
J. Amer. Chem. Soc. 92, 4786 (1970)

27 G.N. Currie und D.A. Ramsay
Canad. J. Phys. 49, 317 (1971)

28 J.G. Aston, G. Szasz, H.W. Wooley und
F.G. Brickwedde
J. Chem. Phys. 14, 67 (1946)

29 G. Klopman und B. O'Leary
Fortschr. chem. Forschg. 15, 445 (1970)

30 J.P. Lowe:
'Progr. in Phys. Org. Chem.', Vol. 6, S. 1
Interscience, New York 1968

31 O.J. Sovers und M. Karplus
J. Chem. Phys. 44, 3033 (1966)

32 T. Koopmans
Physica 1, 104 (1933)

33 D.W. Turner
'Molecular Photoelectron Spectroscopy'
Wiley-Interscience 1970

34 H. Kato, H. Konishi, H. Yamabe und T. Yonezawa
Bull. Chem. Soc. Japan 40, 2761 (1967)

35 R. Hoffmann
Accounts Chem. Res. 4, 1 (1971)

R. Hoffmann, E. Heilbronner und R. Gleiter
J. Amer. Chem. Soc. 92, 706 (1970)

36 D.O. Cowan, R. Gleiter, J.A. Hashmall,
E. Heilbronner und V. Hornung
Angew. Chem. 83, 405 (1971)

37 J.R. Swenson und R. Hoffmann
Helv. chim. Acta 53, 2331 (1970)

38 T.K. Ha und W. Hug
Helv. chim. Acta 54, 2278 (1971)
(Die genannte Arbeit enthält vermutlich
einige Druckfehler. Die angegebenen Orbital-
symmetrien entsprechen der Orbitalreihen-
folge n,n,π,π)

39 R.J. Buenker und J.L. Whitten
J. Chem. Phys. 49, 5381 (1968)

40 N.C. Baird und M.J.S. Dewar
Theoretica Chimica Acta 9, 1 (1967)

41 C.R. Brundle und M. Robin
J. Amer. Chem. Soc. 92, 5550 (1970)

42 C.R. Brundle, M.B. Robin, N.A. Kuebler
und H. Basch
J.Amer. Chem. Soc. 94, 1451 (1972)

43 E. Haselbach und E. Heilbronner
Helv. chim. Acta 53, 684 (1970)

44 B. Levy, Ph. Millié, J.M. Lehn und B. Munsch
Theoretica Chimica Acta 18, 143 (1970)

45 A. Rauk, J.D. Andose, W.G. Frick, R. Tang
und K. Mislow
J. Amer. Chem. Soc. 93, 6507 (1971)

4. Zusammenfassung

Semiempirische Rechenverfahren stellen - kritisch angewandt - eine wertvolle Hilfe bei der Interpretation spektroskopischer Befunde dar. Als Kriterium für die Zuverlässigkeit der Modellaussagen dienen die qualitative und nach Möglichkeit auch quantitative Übereinstimmung mit photoelektronenspektroskopischen Ionisierungsenergien und UV-spektroskopischen Anregungsenergien.

Als geeignetes Rechenverfahren zur Interpretation dieser spektroskopischen Daten erwies sich ein CNDO/2-Verfahren, das für Elemente der dritten und höheren Perioden durch Einbeziehung von d- und f-Orbitalen erweitert wurde. Der hierzu erforderliche Transformationsformalismus wurde abgeleitet. Weitere Modifizierungen betrafen die Wahl verschiedener Beziehungen für Elektronenwechselwirkungsintegrale, eine unterschiedliche Wichtung von σ-, π- und δ-Überlappungen sowie die Berücksichtigung einfach angeregter Zustände über eine Konfigurationswechselwirkung (CI).

Zu Beginn unserer Untersuchungen führten wir einen systematischen Vergleich der Aussagen verschiedener quantenchemischer Näherungsverfahren bezüglich der Rotationsschwellen von 1,2-Diketonen und Butadienen durch. Hierbei zeigte sich, daß Rotationsschwellen und Minimumslagen stark modellabhängig sind. Innerhalb eines Verfahrens werden Rotationsbarrieren weiterhin durch die Abstandsbeziehungen der γ-Integrale und kaum durch die Wahl der übrigen Parameter bestimmt. Eine häufig unbefriedigende Wiedergabe dieser experimentellen Größen beruht zum Teil auf einer Vernachlässigung der inneren Elektronen. Von den verglichenen Modellen erwies sich das MINDO-Verfahren zur Diskussion von Rotationsbarrieren als geeignet, während sich zur Interpretation

photoelektronenspektroskopischer Ionisierungsenergien ein modifiziertes CNDO-Modell besser eignete.

Benzol und das isoelektronische Borazin sollten wie in ihrem chemischen Verhalten auch Ähnlichkeit in ihren Photoelektronen- und UV-Spektren aufweisen. Während die Orbitalreihenfolge des Benzols durch zahlreiche Rechnungen gesichert erscheint, liegen für Borazin bislang nur widersprüchliche Deutungen vor. Entgegen qualitativen Argumenten (Schwingungsfeinstruktur der PE-Banden, Symmetrieüberlegungen, Störungstheorie), die eine benzolanaloge Orbitalreihenfolge π, σ, π für Borazin fordern, ergeben semiempirische Rechnungen stets ein σ- über dem höchsten besetzten π-Niveau. Darüberhinaus wird die e''/a_2'-π-Aufspaltung - ein angenähertes Maß für die π-Delokalisierung - in der Regel stark übertrieben. Zum Studium der Substituenteneffekte auf die einzelnen Energieniveaus wurden deshalb die PE-Spektren von Borazin sowie sieben methyl- und fluorsubstituierten Derivaten neu aufgenommen und ihre Ionisierungsenergien berechneten Orbitalenergien gegenübergestellt. Mit einem modifizierten CNDO-CI-Verfahren mit neuen Borparametern konnten die Mängel anderer semiempirischer Modelle beseitigt und nicht nur befriedigende Vorhersagen der Orbitalreihenfolgen von Borazin und seinen Derivaten, sondern auch eine numerische Reproduktion photoelektronenspektroskopischer Ionisierungsenergien und UV-spektroskopischer Anregungsenergien erzielt werden. Für Borazin wird die gegebene Interpretation des PE-Spektrums zusätzlich durch eine inzwischen erschienene ab initio-Rechnung gestützt. Die Rechenergebnisse bestätigen weiterhin die experimentell beobachtete Abnahme der π-Aufspaltung in Borazin ($\Delta e''/a_2'' = 2.7$ eV) relativ zu Benzol ($\Delta e_{1g}/a_{2u} = 3.1$ eV) aufgrund einer gegen-

über CC_π- verringerten BN_π-Wechselwirkung. Die UV-Spektren - bisher nur im langwelligen Bereich der Vorbanden bekannt - wurden in der Gasphase neu vermessen. Die theoretisch geforderte eins zu eins-Beziehung der Benzol- und Borazin-UV-Spektren wird experimentell bestätigt, doch ist der Schwerpunkt der Borazinbanden kurzwellig verschoben. Durch die vorliegenden CNDO-CI-Rechnungen lassen sich Substituenteneffekte auf die $^1A_2'$-, $^1A_1'$- und $^1E'$-Banden des Borazins gut reproduzieren.

Die Eigenschaftsunterschiede vergleichbarer Verbindungen mit Elementen der zweiten und dritten Periode werden häufig durch Einbeziehung von 3d-Orbitalen gedeutet. In weiteren Untersuchungen wurde versucht, anhand von PE- und UV-Spektren sowie CNDO-Rechnungen Anhaltspunkte für derartige d-Beteiligungen zu gewinnen.

Die Auswirkung einer Thiomethylsubstitution auf π-Systeme wie Äthylen, Butadien, Benzol, Naphthalin und Styrol läßt sich bereits aus den relativen Lagen der Energieniveaus des Substituenten und des π-Systems abschätzen. Demnach sollten Schwefel-p-Orbitale als induktiv-konjugative Donatoren besetzte π-Niveaus, unbesetzte d-Orbitale als Akzeptoren vornehmlich antibindende π*-Niveaus beeinflussen. Eine getrennte Untersuchung solcher Donator- und Akzeptoreffekte ist nur möglich mit einem theoretischen Verfahren, in dem wahlweise mit einem sp- oder einem spd-Basissatz gerechnet werden kann.

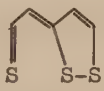
Erwartungsgemäß zeigen die Rechnungen nur geringe Auswirkungen der d-Orbitale auf die Grundzustandseigenschaften. Die obersten besetzten Molekülorbitale der untersuchten π-Systeme sind durchwegs vom π-Typ, in Thiomethylderivaten CS_π-antibindend mit dominierenden Koeffizientenbeiträgen des Schwefels. Deutlichere

d-Einflüsse zeigen sich bei den Dipolmomenten: Gegenläufige p-Donator- und d-Akzeptorwirkung bewirken bei Vernachlässigung der Schwefel-d-Orbitale ein Ansteigen der Zahlenwerte. In beiden Fällen werden jedoch die Dipolmomente beträchtlich zu groß errechnet.

Eine Einbeziehung von d-Orbitalen führt zu einer Abnahme der π-π^*-Anregungsenergien sowie zu langwellig vorgelagerten π-σ^*-Banden. Die bessere Wiedergabe der Bandenintensitätsverhältnisse und Anregungsenergien durch das CNDO-CI-Verfahren legt mit Vorbehalten eine gewisse d-Beteiligung in angeregten Zuständen thiomethylsubstituierter π-Systeme nahe.

Das Thiathiophthenmolekül, dessen Struktur - C_{2v} oder C_s - trotz

C_{2v}



C_s

zahlreicher experimenteller und theoretischer Argumente nicht zweifelsfrei geklärt ist, bot eine weitere Möglichkeit, die Frage einer d-Orbitalbeteiligung zu überprüfen. Die Reihenfolge der höchsten besetzten Orbitale sowie die berechneten Orbitalenergien lassen sich mit den PE-spektroskopischen Befunden nur dann vereinbaren, wenn eine unsymmetrische C_s-Struktur bei d-Orbitaleinschluß angenommen wird. Auch das UV-Spektrum des symmetrisch-substituierten 2,5-Dimethylthiathiophthens wird mit diesen Annahmen befriedigend gedeutet.

Lebenslauf

Detlev Proch, geb. am 4. März 1941 in Gotenhafen

Eltern: Dr. jur. Hellmut Proch
Ruth Proch, geb. Ramme

Ausbildung:

1947 - 1951	Volksschule in Bonn
1951 bis November 1959	Friedrich-Ebert-Gymnasium in Bonn
November 1959 bis März 1961	Hittorf-Gymnasium in Recklinghausen, Abschluß mit Abitur
Wintersemester 1961	Beginn des Physikstudiums an der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität in Bonn
Februar 1965	Diplom-Vorprüfung in Physik
September 1965 bis Oktober 1968	Anfertigung der Diplomarbeit am physikalischen Institut der Universität Bonn
Dezember 1968	Diplom-Hauptprüfung in Physik
Januar 1969 bis März 1972	Anfertigung der hier vorgelegten Dissertation unter der Anleitung von Dr. Jürgen Kroner im Institut für Anorganische Chemie der Universität München